

PROHLÁŠENÍ O AUTORSTVÍ

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě písemnou práci ke státní doktorské zkoušce, zpracovanou na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci na téma:

Vlastnosti slinutých karbidů vypracoval samostatně, pod odborným dohledem školitele a s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

V Plzni dne:.....

.....

Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto svému mentorovi, panu profesoru A. Kříži za cenné rady a připomínky, které mi umožnily sepsat tuto dizertační práci. Poté bych chtěl poděkovat všem partnerům z průmyslu, kteří se nějakým způsobem zapojili do řešení této práce. Jmenovitě se jedná o společnost Pramet Šumperk s.r.o., Ceratizit GmbH, GTP Bruntál s.r.o. a TU Liberec. Z poslední jmenované instituce bych chtěl poděkovat zejména panu J. Šafkovi a M. Ackermannovi, protože bez jejich podpory a laboratorního vybavení by nebylo možné tuto práci dokončit.

Kromě toho velký dík patří i mé rodině a přátelům, bez jejichž podpory bych vytčeného cíle nikdy nedosáhl.

Na závěr bych chtěl poděkovat technologické agentuře české republiky TAČR, za to, že částečně financovala výzkum prezentovaný v této práci a to z projektu „*TAČR ZÉTA TJ01000218, Výroba prototypového karbidického řezného nástroje aditivní technologií SLM*“, a projektu SGS: „*SGS-2018-051, Aplikace nových postupů úpravy a testování povrchu i objemových materiálů za účelem zvýšení uplatnitelnosti konstrukčního celku nebo pracovního nástroje v průmyslové praxi*“

ANOTACE

AUTOR	Bricín, Ing.	David
STUDIJNÍ OBOR	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie	
VEDOUcí PRÁCE	Kříž, Prof. Dr. Ing. IWE	Antonín
PRACOVISTĚ VEDOUcíHO	Katedra materiálu a strojírenské metalurgie	
DRUH PRÁCE	dizertační	
NÁZEV PRÁCE	Vlastnosti slinutých karbidů	

Fakulta: Strojí

Katedra: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

Rok odevzdání: 2019

Počet stránek (A4 a ekvivalentů A4)

Celkem	108	Textová část	-	Grafická část	-
---------------	-----	---------------------	---	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Hlavním Tématem této disertační práce bylo řešení problematiky zpracování karbidických práškových směsí technologií aditivní výroby SLM. V rámci této práce byla postupně posuzována aplikovatelnost tří různých práškových směsí WC-Co pro tuto aditivní technologii. Hlavními prostředky pro hodnocení vlastností práškových směsí a vytištěných vzorků byla metalografická analýza pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu, analýza fázového složení a různé technologické testy. Na základě provedených expertíz bylo možné určit vhodnost experimentálně testovaných směsí WC-Co pro technologii SLM. Kromě toho bylo možné určit, jakým způsobem se vyvíjí vlastnosti výtisků vyrobených z těchto práškových směsí v závislosti na parametrech jejich zpracování.
KLÍČOVÁ SLOVA	SLM, WC-Co, Poréznost, aditivní technologie, éta fáze, kuličkování, Marangoniho efekt

SUMMARY

AUTHOR	Bricín, Ing.	David
FIELD OF STUDY	Materials Engineering and Engineering Metallurgy	
SUPERVISOR	Kříž, Prof. Dr. Ing. IWE	Antonín
INSTITUTION	Department of Material Science and Engineering Metallurgy	
TYPE OF WORK	dissertation	
TITLE OF THE WORK	Properties of sintered carbides	

Faculty: Mechanical Engineering

Department: Materials Engineering and Engineering Metallurgy

Submitted in: 2019

Number of pages (A4 a eq. A4)

Totally	108	Text part	-	Graphical part	-
----------------	-----	------------------	---	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The main topic of this dissertation thesis was the solution to the problem of the processing of carbide powder mixtures by technologies of additive production of SLM. As part of this work, the applicability of three different WC-Co powder mixtures for this additive technology has been assessed. The main means of assessing the properties of powder mixtures and printed samples were metallographic analysis using an electron beam scanning microscope, analysis of phase composition and various technological tests. Based on the experiments carried out, it was possible to determine the suitability of the experimentally tested mixtures of WC-Co for SLM technology. Also, it was possible to determine how the properties of the prints produced from these powder mixtures developed, depending on the parameters of their processing by the above-mentioned technology.
KEY WORDS	SLM, WC-Co, porosity, additive technology, eta phase, balling effect, Marangoni effect

KURZFASSUNG

AUTOR	Bricín, Ing.	David
STUDIENFACH	Materials Engineering and Engineering Metallurgy	
BETREUER	Kříž, Prof. Dr. Ing. IWE	Antonín
INSTITUTION	Materials Engineering and Engineering Metallurgy	
ART DER ARBEIT	dissertation	
TITEL	Eigenschaften von Sintercarbiden	

Fakultät: Maschinenbau

Kathedre: Materials Engineering and Engineering Metallurgy

Abgeben: 2019

ANZAHL VON SEITEN (A4 a eq. A4)

Total	108		Text teile	-		Grafik	-
--------------	-----	--	-------------------	---	--	---------------	---

KURZBESCHREIBUNG	<p>Das Hauptthema dieser Dissertation war die Lösung des Problems der Verarbeitung von Carbidpulvermischungen durch Technologien der additiven Produktion von SLM. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anwendbarkeit von drei verschiedenen WC-Co-Pulvermischungen für diese Additivtechnologie bewertet. Das Hauptmittel zur Bewertung der Eigenschaften von Pulvermischungen und gedruckten Proben war die metallographische Analyse unter Verwendung eines Elektronenstrahl-Scanning-Mikroskops, analyse der Phasenzusammensetzung und verschiedener technologischer Tests. Auf Basis der durchgeführten Versuche konnte die Eignung der experimentell getesteten WC-Co-Mischungen für die SLM-Technologie ermittelt werden. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, wie sich die Eigenschaften der aus diesen Pulvermischungen hergestellten Drucke in Abhängigkeit von den Parametern ihrer Verarbeitung durch die oben genannte Technologie entwickelten.</p>
SCHLÜSSELWÖRTER	SLM, WC-Co, Porosität, Additivtechnologie, Eta-Phase, Balling-Effekt, Marangoni-Effekt

Obsah

Seznam obrázků	8
Seznam tabulek	12
Seznam vybraných zkratk zkratk	13
Úvod	14
1 Cíle disertační práce	18
2 Historický vývoj v oblasti výroby a zpracování slinutých karbidů	19
3 Výroba a vlastnosti práškových směsí WC-Co	21
3.1 Zpracování vstupních surovin.....	21
3.2 Výroba karbidu wolframu WC.....	21
3.2.1 Výroba para-wolframu amonného APT	21
3.2.2 Zpracování APT do podoby čistého wolframu	23
3.2.3 Výroba karbidu wolframu WC.....	25
3.3 Výroba pojiv.....	27
3.4 Výroba práškových směsí	28
3.4.1 Mletí a mísení práškových směsí	28
3.4.2 Sušení práškových směsí.....	29
3.5 Práškové směsi pro aditivní technologie.....	29
3.5.1 Požadavky na práškové směsi	29
3.5.2 Technologie výroby práškových směsí.....	30
4 Proces slinování	32
4.1 Slinování WC-Co směsných prášků	32
4.2 Proces slinování.....	32
4.2.1 První stadium slinování: Výchozí strukturní stav- urychlování difúzního toku 33	
4.2.2 Druhé stadium slinování: snižování poréznosti	33
4.2.3 Třetí stádium slinování: Rozpouštění a precipitace	34
4.2.4 Čtvrté stádium slinování: Finální zhutnění	34
4.2.5 Vliv parametrů slinovacího procesu na vlastnosti SK	34
4.2.6 Vliv ochranné atmosféry	35
4.2.7 Vývoj struktury při slinování	35
4.3 Slinování technologií SLM	37
4.3.1 Postup slinování WC-Co práškových směsí s použitím SLM technologie ...	38
4.3.2 Struktura SK při použití technologie SLM	41
5 experimentální program.....	43

5.1.1	Použité experimentální materiály	43
5.1.2	Použité experimentální zařízení a metody	43
5.2	Prášková směs CTE50DF	46
5.3	Prášková směs SD251	62
5.4	Prášková směs AW701	78
5.5	Závěrečné zhodnocení	90
5.5.1	Analyzované práškové směsi	90
5.5.2	Budoucí postup experimentální činnosti	97
6	Závěr	98

Seznam obrázků

Obrázek č.	Popis obrázku	Strana
Obrázek 0-1	Aplikace slinutých karbidů	14
Obrázek 0-2	Simulace průchodu chladicí kapaliny zápustkou	15
Obrázek 2-1	Proces výroby SK v roce 1936	20
Obrázek 3-1	Para-wolfram amonný	22
Obrázek 3-2	Moderní způsob SIX výroby APT	22
Obrázek 3-3	Změny ve zbarvení prášku při výrobě práškového wolframu	24
Obrázek 3-4	Tvar granulátu WC-Co vzniklý sušením ve vakuu	31
Obrázek 3-5	Tvar granulátu WC-Co vzniklý sušením v inertní atmosféře	31
Obrázek 3-6	Tvar částic granulátu Ti-6Al-4V vzniklý rozprašováním plasmou	31
Obrázek 4-1	Struktura slinutého karbidu WC-Co	32
Obrázek 4-2	Průběh slinování s kapalnou fází	32
Obrázek 4-3	Počáteční fáze slinování	33
Obrázek 4-4	Smáčení povrchu WC tekutým pojivem	33
Obrázek 4-5	Stanovení úhlu vzepětí	33
Obrázek 4-6	Vyplňování póru pojivem	36
Obrázek 4-7	Tvar zrn WC při vysokých teplotách	36
Obrázek 4-8	Precipitace gama fáze na hranici zrn WC	37
Obrázek 4-9	Způsoby výroby součástí technologie powder bed fusion	38
Obrázek 4-10	Stádia slinování SLM proces	40
Obrázek 4-11	Interakce laseru s práškovým ložem	41
Obrázek 4-12	Struktura WC-Co při použití technologie SLM	42
Obrázek 5-1	Laboratorní vybavení pro testování písních kroužků	44
Obrázek 5-2	Úběr materiálu při přípravě metalografického výbrusu	45
Obrázek 5-3	Granulát prášek CTE50DF	46
Obrázek 5-4	BSE snímek strukturních fází WC-Co	46
Obrázek 5-5	Chemické složení prášek CTE50DF	47
Obrázek 5-6	Profil velikosti částic prášku CTE50DF	47
Obrázek 5-7	Kruhovitost částic prášku CTE50DF	48
Obrázek 5-8	Velikost WC zrna prášek CTE50DF	48
Obrázek 5-9	Distribuce prášku CTE50DF na stavěcí desku	49

Obrázek č.	Popis obrázku	Strana
Obrázek 5-10	Vzorky v prostoru AD. Zařízení	50
Obrázek 5-11	Hustota vzorků tištěných v různých ochranných atmosférách	50
Obrázek 5-12	Tvar makro-pórů ve vytištěných vzorcích	51
Obrázek 5-13	Tvar makro-pórů ve vytištěných vzorcích	51
Obrázek 5-14	Porovnání velikosti pórů	52
Obrázek 5-15	Typy pórů	53
Obrázek 5-16	Delaminace vzorků od stavěcí desky	53
Obrázek 5-17	Místa provedení analýzy chemického složení	54
Obrázek 5-18	Podíl mikro-pórů ve struktuře vzorků	54
Obrázek 5-19	Porovnání chemického složení analyzovaných materiálů	55
Obrázek 5-20	Vliv parametrů na rozložení WC zrna a pojiva Co	56
Obrázek 5-21	Simulační výpočet interakce laseru s práškovou směsí	56
Obrázek 5-22	Struktura prototypu, indikace fáze éta	57
Obrázek 5-23	RTG difrakční analýza	57
Obrázek 5-24	Vývoj mikrostruktury vzorků	58
Obrázek 5-25	Vliv parametrů zpracování na vývoj éta fáze	58
Obrázek 5-26	Vliv parametrů na vývoj velikosti WC zrna	59
Obrázek 5-27	Srůstání WC zrn v důsledku SLM procesu	59
Obrázek 5-28	Mikro-tvrдость HV0,1	60
Obrázek 5-29	Makro-tvrдость HV10	60
Obrázek 5-30	Vliv aplikované energie na pevnost v tlaku	61
Obrázek 5-31	Výsledky impact testu dynamické únosnosti prototypů	61
Obrázek 5-32	Granulát prášek SD251	62
Obrázek 5-33	Metalografický snímek granulátu prášku SD251	62
Obrázek 5-34	Chemické složení granulátu SD251	63
Obrázek 5-35	Fázové složení granulátu SD251	63
Obrázek 5-36	Profil velikosti částic granulátu SD251	64
Obrázek 5-37	Kruhovitost granulátu SD251	64
Obrázek 5-38	Velikost WC zrna u granulátu SD251	65
Obrázek 5-39	Distribuce granulátu SD251 na stavěcí desku	65
Obrázek 5-40	Síta použitá k přesetí práškové směsi SD251	66

Obrázek č.	Popis obrázku	Strana
Obrázek 5-41	Separát prášku SD251 z oblasti nad-síta	66
Obrázek 5-42	Separát prášku SD251 z oblast pod-síta	67
Obrázek 5-43	Podíl částic prášku SD251 v roztoku	68
Obrázek 5-44	Rychlost sedimentace částic prášku SD251	69
Obrázek 5-45	Sediment prášku SD251	70
Obrázek 5-46	Prototypové vzorky z práškové směsi SD251	71
Obrázek 5-47	Vliv aplikované energie na hustotu prototypových vzorků	72
Obrázek 5-48	Tvar makro-pórů ve struktuře prototypových vzorků	72
Obrázek 5-49	Porovnání tvaru makro-pórů	73
Obrázek 5-50	Porovnání velikosti makro-pórů	73
Obrázek 5-51	Porovnání chemického složení prototypu a původního prášku	74
Obrázek 5-52	Rozložení fází v prototypech z práškové směsi SD251	74
Obrázek 5-53	Analýza strukturních fází prototypů z práškové směsi SD251	75
Obrázek 5-54	RTG difrakční analýza prototypové vzorky a panenské prášky	75
Obrázek 5-55	Podíl strukturních fází u prototypů z práškové směsi SD251	76
Obrázek 5-56	Porovnání velikosti WC zrna u práškové směsi SD251 a prototypových vzorků	76
Obrázek 5-57	Granulát prášku AW701	78
Obrázek 5-58	Metalografický snímek granulátu prášku AW701	78
Obrázek 5-59	Chemické složení granulátu AW701	79
Obrázek 5-60	Profil velikosti granulátu AW701	79
Obrázek 5-61	Kruhovitost granulátu AW701	80
Obrázek 5-62	Velikost WC zrna granulát AW701	80
Obrázek 5-63	Distribuce granulátu AW701 na stavěcí desku	81
Obrázek 5-64	Prototypové vzorky vytištěné z práškové směsi AW701	82
Obrázek 5-65	Vliv aplikované energie na hustotu prototypů z práškové směsi AW701	82
Obrázek 5-66	Tvar makro-pórů ve struktuře prototypových vzorků	83
Obrázek 5-67	Změny ve velikosti makro-pórů v závislosti na parametrech zpracování práškové směsi	83
Obrázek 5-68	Porovnání tvaru makro a mikro pórů ve struktuře prototypů	84
Obrázek 5-69	Porovnání chemického složení prášku AW701 a prototypů	85

Obrázek č.	Popis obrázku	Strana
Obrázek 5-70	Struktura prototypového vzorku z práškové směsi AW701	85
Obrázek 5-71	RTG difrakční analýza prototypů a práškové směsi AW701	86
Obrázek 5-72	Vývoj strukturních fází u prototypových vzorků z práškové směsi AW701	86
Obrázek 5-73	Vliv parametrů na objem éta fáze u prototypů z práškové směsi AW701	87
Obrázek 5-74	Vliv parametrů na velikost WC zrna u prototypů z práškové směsi AW701	87
Obrázek 5-75	Vývoj mikro tvrdosti HV0,1 u prototypů z práškové směsi AW701	88
Obrázek 5-76	Vývoj makro tvrdosti HV10 u prototypů z práškové směsi AW701	88
Obrázek 5-77	Vývoj v pevnosti v tlaku při změně aplikované energie u prototypů z práškové směsi AW701	89
Obrázek 5-78	Porovnání povrchu analyzovaných práškových směsí	90
Obrázek 5-79	Porovnání delaminace prototypových vzorků	92
Obrázek 5-80	Balling efekt	93
Obrázek 5-81	Objem vypařeného pojiva	94
Obrázek 5-82	Porovnání mikrostruktury prototypových vzorků	95
Obrázek 5-83	Porovnání podílu éta fáze ve struktuře prototypových vzorků	95
Obrázek 5-84	Porovnání metalografických výbrusů částicemi analyzovaných prášků	96

Seznam tabulek

Tabulka č.	Popis tabulky	Strana
Tabulka 3-1	Fyzikální vlastnosti oxidů wolframu	23
Tabulka 3-2	Fyzikální vlastnosti wolframu	25
Tabulka 3-3	Fyzikální vlastnosti karbidu wolframu	26
Tabulka 3-4	Fyzikální vlastnosti různých typů karbidů	27
Tabulka 3-5	Fyzikální vlastnosti pojiv	28
Tabulka 3-6	Porovnání technologií používaných k výrobě prášků pro aditivní technologie	31
Tabulka 4-1	Vlastnosti ochranných atmosfér	38
Tabulka 5-1	Výsledky technologických vlastností práškových směsí	49
Tabulka 5-2	Parametry nastavení SLM zařízení, prášková směs CTE50DF	49
Tabulka 5-3	Výsledky technologických vlastností práškových směsí	65
Tabulka 5-4	Vlastnosti kapalin pro zkoušku rozptylu práškové směsi SD251	68
Tabulka 5-5	Sedimentační čas práškové směsi SD251	68
Tabulka 5-6	Parametry procesu zpracování práškové směsi SD251	71
Tabulka 5-7	Porovnání mechanických vlastností prototypových vzorků	77
Tabulka 5-8	Výsledky technologických vlastností práškových směsi WC-Co	81
Tabulka 5-9	Parametry procesu zpracování práškové směsi AW701	81
Tabulka 5-10	Porovnání mechanických vlastností prototypových vzorků	88

Seznam vybraných zkratk zkratk

Zkratka	Význam
APT	Para-Wolfram Amonný (Ammonium Paratungstate)
CVD	Chemical Vapor Deposition
EBM	Electron Beam Melting
EBSD	Difrakce zpětně odražených elektronů
EDX	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
LMD	Laser Metal Deposition
PVD	Physical Vapor Depositon
SK	Slinutý Karbid
SLM	Selective Laser Melting
TBO	Tungsten Blue Oxide
TVO	Tungsten Violet Oxide
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TYO	Tungsten Yellow Oxide
VBD	Vyměnitelné Břitové Destičky
WC	Karbid Wolframu

Úvod

Slinuté karbidy jsou známy především jako materiál, který je používán k výrobě řezných nástrojů vyměnitelných břitových destiček (VBD). Jako obráběcí nástroje jsou používány díky tomu, že obsahují vysoký podíl karbidů, zejména karbidu wolframu WC ($70 \div 98$ hm. %¹), které mají vysokou tvrdost, tepelnou stabilitu a pevnost v tlaku. Díky tomu zvyšují otěruvzdornost obráběcího nástroje a jeho tepelnou odolnost při procesu obrábění. Kromě zrn karbidů jsou tyto materiály tvořeny pojivem, které zrna karbidů obklopuje. Mezi nejčastěji používané pojivo patří kobalt Co ($2 \div 30$ hm. %). Pojivo zajišťuje vazbu mezi zrny karbidů a z hlediska mechanických vlastností ovlivňuje lomovou houževnatost nástroje a jeho ohybovou pevnost[1; 2].

Díky správnému objemovému poměru mezi oběma fázemi WC, hrubostí zrna WC, a pojivem, je možné v širokém spektru měnit mechanické a fyzikální vlastnosti SK a tak je upůsobit pro různé typy aplikací. Díky tomu našly tyto materiály své uplatnění v širokém spektru odvětví od již výše uvedené aplikace pro řezné nástroje, až po nejrůznější otěrové a jiné aplikace, mezi které patří výroba lopatek metacích kol, střižných válců, těles hodinek, vložek do zámků nebo výroba různých typů trysek. Příklady výrobků z SK, jsou uvedeny níže, viz obr. 0-1 níže[1; 2].



Všechny tyto výrobky se vyznačují svým jednoduchým tvarem, kterého se docílí před jejich slinutím technikami lisování, extruze nebo obráběním speciálními jednobřitými diamantovými nástroji. Od zvolené techniky zhuštění práškové směsi se potom odvíjí složitost konstrukce vyráběné součásti. Technikami lisování je možné vytvářet složitější povrchové reliéfy (utvařeče třísek apod.), ale není možné vytvářet vnitřní strukturu součásti, např. chladič kanálky nebo odlehčení součásti. Technologii extruze lze použít k výrobě součástí s vnitřní stavbou chladič kanálek, např. u vrtacích hlav, nicméně není možné vytvářet jejich složitější stavbu a volit jejich libovolné umístění v těle vrtací hlavy. Díky tomu pak nemusí docházet k významnému snížení tření a odvodu tepla z místa, kde dochází k úběru materiálu. Techniky obrábění jsou zejména používány k získání vnějšího tvaru součásti například tvaru metacích lopatky, ale nejsou používány k vytváření její vnitřní stavby.

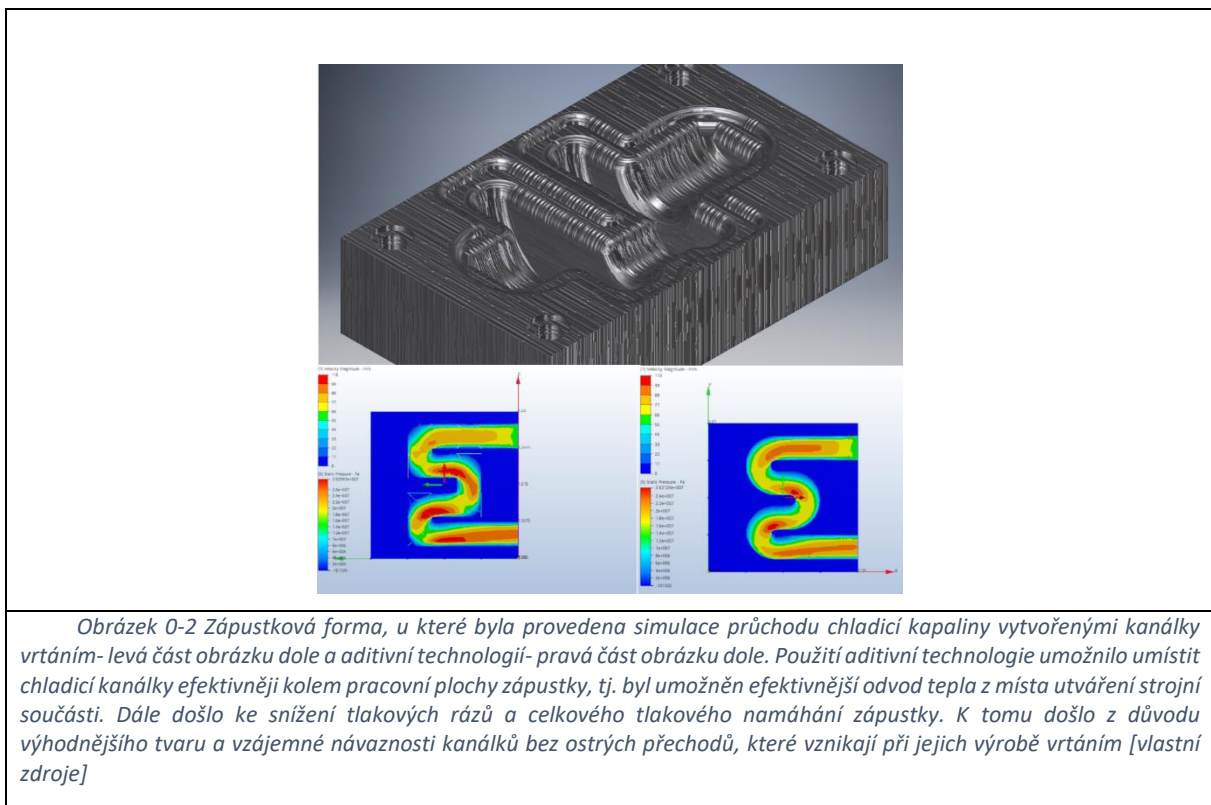
Po tvarování součásti dochází k jejímu slinutí. Při slinování dochází k objemovým změnám výrobku (redukce objemu slinku se pohybuje od $30 \div 50$ %) nicméně tvar součásti zůstává zachován. Po slinování následuje v některých případech přebroušení funkčních ploch výrobku

¹ Údaj byl převzat ze souhrnného katalogu společnosti Ceratizit GmbH

nebo bývá jeho povrch deponován tenkou vrstvou PVD nebo CVD. Depozice touto vrstvou má výrobku zajistit delší životnost díky tomu, že vytvořená vrstva tvoří bariéru mezi substrátem výrobku a okolním prostředím. Nanesená vrstva může také zlepšovat otěruvzdornost, korozivzdornost nebo tepelnou stabilitu deponované součásti.

Z výše uvedeného vyplývá vysoká technologická náročnost výroby součástí z práškových směsí WC-Co. Pro jejich zpracování například do podoby VBD je potřeba mít k dispozici k tomu vhodné lisovací zařízení např. typu HIP, lisovací formy, nástroje pro kontrolu stavu forem a jejich opravu resp. výrobu, zařízení pro slinování, povrchovou depozici a mnohé další. I přes použití všech konvenčních technik nebude možné u VBD a jiných strojních součástí vytvořit komplexní vnitřní stavbu, která by umožnila efektivní a intenzivní chlazení, anebo kontrolu jejich stavu (přehřátí, vibrační namáhání atp.).

Technologiemi, které se začínají v současné době stále více prosazovat téměř ve všech oblastech lidské činnosti, jsou tzv. aditivní technologie[3]. Tyto technologie získávají na oblibě z důvodu, že je jimi možné vyrobit i značně složité součásti se složitou vnitřní strukturou a požadovanými technologickými vlastnostmi mnohdy překonávající vlastnosti konvenčně vyrobených dílů. V některých případech, tuto vnitřní stavbu ani jinými technologiemi s požadovanými vlastnostmi, není možné vyrobit. Své použití tak tyto technologie našly v automobilovém a leteckém průmyslu, kde jsou používány pro výrobu vytavitelných respektive spalitelných modelů, v medicíně, kde slouží k výrobě protetik a například v obrábění, kde je jimi možné vytvořit odlehčené obráběcí nástroje s implementovanými chladicími kanálky, které jsou vhodněji umístěné vůči obrobku než v případě konvenčně vyrobeného nástroje. Některé aditivní technologie např. technologie SLM umožňují vyrobit chladicí soustavu, tak že na rozdíl od jejího konvenčního způsobu výroby nedochází při průchodu kapaliny k tak velkým tlakovým rázům a tak výrobek není tolik namáhán, což se potom projeví na jeho prodloužené životnosti, viz obrázek 0-2.



I přes své značné rozšíření zatím aditivní technologie nenachází své průmyslové uplatnění při zpracování slinutých karbidů. Jedním z důvodů proč tomu tak je, je vysoká poréznost vyráběných dílů. Při zvládnutí zpracování práškového materiálu WC-Co by mohlo dojít ke snížení technologické náročnosti výroby strojních součástí a bylo by možné více uzpůsobit jejich tvar pro danou aplikaci. V případě použití technologie SLM, by odpadly technologické operace zhutňování práškové směsi a technologie slinování neboť při tomto procesu dochází postupně respektive zároveň ke tvarování součásti a jejímu slinování. Při využití technologie Binder Jetting by došlo k odstranění tvářecích technologií, přičemž součást by bylo nutné po tomto procesu slinout.

Tato práce se zabývá využitím a aplikovatelností aditivní technologie SLM pro zpracování karbidických směsných prášků. Většina ve světě publikovaných odborných prací se zabývá využitím této a jí podobných technologií pro zpracování kovových materiálů zejména pak ocelí, které jsou v průmyslu velice často zpracovávány. V této práci je řešena problematika zpracování slinutých karbidů na bázi WC-Co, která je do současné chvíle řešena hlavně experimentálně výzkumnými ústavami a univerzitami po celém světě, ale zatím nebylo potvrzeno průmyslové zpracování těchto směsí technologií SLM nebo jinou aditivní technologií. Proto je problematika zpracování tohoto materiálu do současné chvíle málo zdokumentovaná. V České republice se tímto tématem v současné době nikdo nezabývá. V minulosti se touto problematikou na českém trhu zabývala společnost Dormer Pramet s.r.o. Nicméně po několika experimentech, ve spolupráci s TU Liberec, experimenty s využitím technologie SLM ukončila s výsledkem, že použitý materiál není k tomuto účelu vhodný. Kromě této společnosti se o problematiku zpracování WC-Co práškových směsí aditivními technologiemi zabývá společnost GTP Bruntál s.r.o, která se specializuje na produkci prášků wolframu, karbidu wolframu a molybdenu. U této společnosti v současné době probíhá výzkum v oblasti zpracování prášků W a Mo prášků s použitím aditivní technologie Binder Jetting. S touto technologií byly vyrobeny vzorky o vysoké hustotě až 96 %. Kdy tyto vzorky vznikly díky spolupráci společnosti s americkými technickými univerzitami.

Kromě těchto společností probíhá výzkum aplikovatelnosti a zpracovatelnosti W a WC-Co práškových směsí zejména na Fraunhoferově institutu v Berlíně, pod vedením profesora Eckerta Uhlmanna, který publikoval ve spolupráci s dalšími technologickými instituty několik experimentálních studií, které řešily problematiku zpracovatelnosti několika typů práškových směsí pro výrobu obráběcích nástrojů.

Výzkum ve využití různých aditivních technologií pro zpracování WC-Co práškových směsí probíhá i na dalších výzkumných institucích po celém světě avšak s rozporupnými výsledky. Protože problematika zpracovatelnosti WC-Co práškových směsí není stále dokonale prozkoumána a o jejich aplikovatelnost v aditivní výrobě je stále větší zájem nejen ze strany výzkumných institucí, ale v současné době i výrobních společností, došlo na základě těchto impulsů k sepsání této disertační práce.

Disertační práce je rozdělena do dvou hlavních částí. První část práce, se zabývá teorií výroby slinutých karbidů od výroby prášků, po proces slinování. Kapitoly o výrobě práškových směsí WC-Co a o procesu slinování jsou doplněny informacemi o způsobech výroby konvenčních prášků a informacemi o tom, jakým způsobem se liší konvenční způsob slinování od procesu slinování u technologie SLM. Konkrétně se jednotlivé kapitoly v této části práce zabývají:

- Historií slinutých karbidů.

- V této kapitole je rozebíráno, kdy byl tento kompozitní materiál poprvé vyroben, jaké byly první výrobky a jak se změnila technologie výroby SK od počátku jeho vzniku po současnost.
- Zpracováním vstupních surovin.
 - V této kapitole je postupně rozebírána výroba práškového karbidu wolframu, pojiva Co, jejich mísení, proces sušení a vývoj jejich struktury. Kromě toho jsou v této kapitole shrnuty požadavky na konvenční práškové směsi pro SLM technologii a rozdíly mezi těmito prášky a prášky WC-Co.
- Slinováním prášků respektive práškových směsí.
 - V této kapitole je přiblíženo jakým způsobem probíhá slinování u WC-Co prášků konvenčním způsobem, s ohledem na vývoj jejich struktury a stadia procesu slinování. V závěru této části je uvedeno jakým způsobem probíhá slinování těchto materiálů v případě použití SLM technologie. V této kapitole je uvedeno, jaký je mezi oběma postupy rozdíl a jak se liší vývoj struktury slinovaného výrobku.

Navazující část této disertační práce se postupně zabývá:

- Vlastnostmi práškových směsí WC-Co, které byly vybrány pro zpracování technologií SLM. Postupně jsou v této kapitole představeny všechny analyzované materiály a výsledky provedených experimentů, které hodnotily jejich technologické vlastnosti a jejich možnost aplikace v rámci SLM procesu.
- Volbou okrajových podmínek zpracování těchto práškových směsí technologií SLM a způsobem hodnocení prototypových vzorků.
- Hodnocením vlastností vytištěných prototypových vzorků. V této kapitole jsou postupně představeny výsledky získané na základě provedeného metalografického rozboru vytištěných prototypových vzorků, jejich analýze mechanických vlastností a analýze fázového složení.
- Závěrečným zhodnocením provedených experimentů a uvedením směrů jejich dalšího směřování. V této části je provedeno celkové hodnocení získaných výsledků a jsou navrženy další analýzy a směry, kterými by se měl experimentální program dále zabývat. Jedná se například o analýzu vzorků pomocí EBSD detektoru a TEM mikroskopie.

1 Cíle disertační práce

Cíle této disertační práce vycházejí z toho, že zpracovatelnost, vývoj vlastností a struktury karbidických materiálů, při jejich zpracování aditivními technologiemi, není do současné chvíle pořádně zdokumentován, což brání dalšímu vývoji v oblasti jejich zpracování a výroby práškových směsí WC-Co a jejich uvolňování pro potřeby aditivních technologií. V současné době je zvládnuta výroba slinutých karbidů konvenčním způsobem, která využívá kombinace technik lisování (extruze) a následného slinování vyrobených práškových směsí. Cílem teoretické části práce je přiblížit technologický vývoj, který vedl k současným technikám zpracování a výroby práškových směsí WC-Co. V současné době používané techniky jsou rozebírány v dalších kapitolách práce, s cílem přiblížit, jakým způsobem dochází k vývoji struktury SK a jak tyto vlastnosti dále ovlivňují zpracovatelnost a konečné vlastnosti SK. Kromě výše uvedeného je cílem ukázat jaké jsou rozdíly mezi technologiemi výroby práškových směsí WC-Co a kovových prášků konvenčně používaných v SLM/SLS procesu. Tato kapitola má za cíl kromě výše uvedeného přiblížit technologické požadavky, které jsou na materiály v procesu SLM/SLS kladeny. V navazující kapitole, která se zabývá slinováním je cílem poukázat na rozdíly mezi konvenčním způsobem slinování a slinováním prášku s použitím technologie SLM. Cílem je přiblížit rozdíly ve vývoji struktury slinovaných dílů a rozdíly v procesech zpracování SK konvenčním způsobem a procesem SLM.

Cíle experimentální části práce je možné rozdělit do dvou oblastí. První oblast se zabývá použitými experimentálními materiály. V rámci práce byly analyzovány celkem čtyři typy karbidických prášků WC-Co, kde bylo hlavním cílem určit, který z těchto materiálů je na základě provedených analýz pro SLM proces nejvhodnější. Druhým cílem provedených analýz bylo určit počáteční stav materiálu a to tak, aby mohly být hodnoceny změny ve struktuře prototypových vzorků po jejich zpracování SLM procesem. Během řešení této oblasti vzniklo několik dílčích cílů. Tyto cíle měly za úkol odstranit z některých typů experimentálních materiálů vysoký podíl nechtěné frakce velikosti částic prášku a zvýšení podílu pojiva s cílem snížit poréznost tištěného dílu.

Druhá oblast se zabývá hodnocením vytvořených prototypových vzorků z analyzovaných práškových směsí v předchozí části této disertační práce. Hlavním cílem bylo určit, jakým způsobem ovlivňují zvolené parametry zpracování práškových směsí (použitá inertní atmosféra, výkon laseru, rychlost skenování laserového spotu) vlastnosti prototypových vzorků se zaměřením na změny ve struktuře vzorků, jejich poréznost, rozložení strukturních fází a jejich objemové zastoupení. Dílčím cílem bylo vzájemné porovnání vlastností prototypových vzorků vytištěných z různých typů práškových směsí a na základě toho určit jejich zpracovatelnost technologií SLM.

2 Historický vývoj v oblasti výroby a zpracování slinutých karbidů

Historie výroby slinutých karbidů sahá do roku 1893, kdy byl objeven karbid wolframu. Tento materiál vytvořil Henri Moissan, při svých pokusech s umělou syntézou diamantu[1]. Na jeho práci postupně navazovali další vědci, přičemž výzkum v této oblasti probíhal zejména v Rakousku, Německu, USA a Rusku[1; 4].

Jedním z vědců, který na jeho práci navázal, byl Prof. Franz Skaupy (20. 6. 1882-24. 8. 1969), který hledal se svým týmem vhodný technologický postup výroby wolframových vláken pro fluorescenční trubice. Jejich práce postupně vedla ke zlepšování procesu výroby karbidu wolframu a postupně vedla k prvním pokusům o jeho spojení s kovovým pojivem[1].

Jedním z prvních vědců, kterému se toto spojení povedlo, mimo skupinu prof. Skaupyho, byl Henrich Bauhauer, který infiltroval póry ve struktuře karbidu wolframu roztaveným železem[1]. Spolu s železem byl jako alternativní pojivo zkoušen nikl a díky prof. Guertlerovi bylo vyzkoušeno jako pojivo kobalt, který je od té doby nejvíce používaným pojivem u slinutých karbidů[1; 2; 4].

Postupný pokrok ve výrobě a zpracování slinutých karbidů vedl k vydání prvního technologického patentu, postupu jeho výroby označený- DRP 420.689, který získal Karl Schooter v roce 1923. Schooter byl jedním z prvních, kdo se zabýval možnostmi využití tvrdokovů v oblasti obrábění kovových slitin, zejména ocelí a litin[1; 2].

V roce 1925 byl patent DRP 420.689 nabídnut společnosti Krupp. Tato společnost v následujícím roce vytvořila pracovní skupinu, která měla za cíl uvést na trh, nové výrobky ze slinutých karbidů a to pod ochrannou známkou WIDIA (Jako diamant). Tuto skupinu vedl Dipl. Ing. Henrich Thuumling[1].

Kromě výše zmíněné společnosti se výzkumem v oblasti výroby slinutých karbidů zabývaly společnosti OSRAM, WIMET (Velká Británie, 1931), CARBOLOY Corp. By General Electric (USA, 1928), PLANSEE Tizit (Rakousko, 1930) nebo Sandvik (Švédsko, 1942) [1].

Postupný vývoj v oblasti zpracování SK vedl ke zkoušení různých alternativních pojiv a posléze i jiných typů karbidů. Díky tomu v rozmezí let 1929-1931 vznikly první směsné slinuté karbidy na bázi WC-TiC-Co[4].

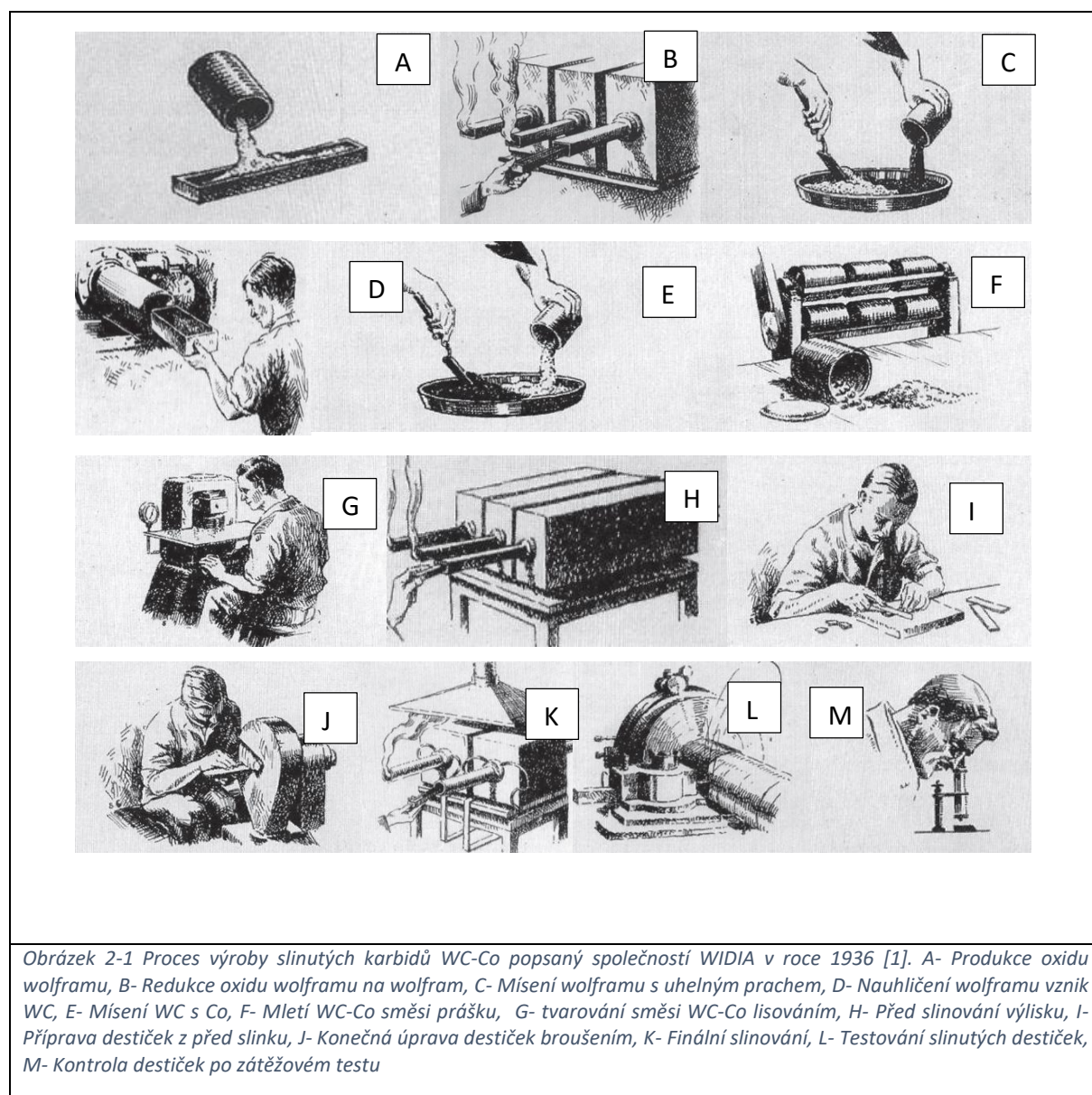
Technologický pokrok na počátku 20. století vedl k tomu, že bylo možné zredukovat velikost zrn karbidu wolframu. Zjemnění zrna umožnilo zvýšit tvrdost vyráběného dílu, jeho pevnost v tlaku a ohybu. V roce 1948 byl vytvořen submikroskopický karbidický prášek a cca v roce 1994 byl vyvinut prášek nanokrystalický. To opět vedlo ke zvýšení tvrdosti a ohybové pevnosti slinutých karbidů[1; 4].

Díky nově zaváděným technologiím byla postupně redukována poréznost slinovaných dílů a zlepšovaly se jejich geometrické charakteristiky a mechanické vlastnosti. Mezi technologie které toto umožnily, patřila například technologie lisování za tepla známá pod skratkou HIP, která začala být průmyslově využívána mezi léty 1965-1975. Vylepšením této technologie bylo dosaženo v letech 1983-1992, slinování přímo při procesu lisování součásti[1; 4].

Prvními výrobky, které byly ze slinutých karbidů kromě vláken žárovek vyrobeny, byly průvhlaky, používané k výrobě drátů. Po průvhlacích následovaly v krátkém časovém období obráběcí nástroje[1; 2]. Přibližně v roce 1970 došlo k zásadnímu průlomů v aplikaci slinutých karbidů a to v oblasti obrábění, kde začaly být používány tzv. deponované SK. Na tyto SK byla

vhodnými technologickými procesy nanese tenká vrstva metodou PVD nebo CVD, která zvyšovala otěruvzdornost nástroje, jeho tepelnou stabilitu a rozměrovou stálost. Z historického hlediska byla nejprve zavedena metoda CVD (1968) a až později v sedmdesátých letech metoda PVD[1; 4].

Od té doby si SK našly cestu do nejrůznějších průmyslových aplikací. Byly a jsou používány jako materiál pro výrobu zápustek, střížných válců, vrtacích hlav, vodních trysek nebo medicínských nástrojů[1; 2]. Výzkum a vývoj v oblasti zpracování slinutých karbidů probíhá i v současné době. Některé směry se zabývají hledáním alternativních pojiv, která by měla například lepší korozní odolnost, vyšší otěruvzdornost anebo tepelnou stabilitu než nejběžněji používaný kobalt. Jedním z těchto alternativních pojiv je například Al_2O_3 nebo směsi na bázi Mn, Fe, Ni, Cr. Také jsou zaváděny nové technologie a postupy výroby prášků, jejich formování a v neposlední řadě slinování. Mezi tyto technologie například patří slinování ve výboji plasmy nebo aditivní technologie jako je technologie binder jetting. Zavádění těchto technologií umožňuje vytvářet strojní součásti novými postupy, kdy je docíleno jejich příznivějších tvarů a zlepšení jejich mechanických a technologických vlastností pro určenou aplikaci.



3 Výroba a vlastnosti práškových směsí WC-Co

Vlastnosti práškových směsí WC-Co, jejich fázové složení, chemické složení, reologické vlastnosti a jejich morfologie mají zásadní vliv na možnosti jejich zpracování a to jak konvenčními technologiemi, tak technologiemi aditivní výroby. Z toho důvodu jsou dále rozebírány techniky výroby jednotlivých strukturních fází práškových směsí WC-Co v pořadí od karbidu wolframu, přes pojiva, až po konečnou výrobu práškových směsí a požadavků na práškové směsi pro aditivní technologii SLM. Při tomto popisu byl brán ohled na vývoj vlastností práškových směsí a to jakým způsobem bylo možné v jednotlivých krocích získávání práškových směsí WC-Co měnit jejich vlastnosti a tak i jejich aplikovatelnost pro specifickou technologii jejich zpracování. Protože pro aditivní technologii SLM nebyly práškové směsi WC-Co v době psaní této práce odladěny a chyběl širší pohled na to, jakým způsobem ovlivňují vlastnosti práškové směsi zpracovatelnost prášku WC-Co bylo přistoupeno k výše uvedenému začlenění kapitoly o výrobě vstupních surovin prášků WC-Co a jejich vlastnostech.

3.1 Zpracování vstupních surovin

Prvním krokem k získání kvalitního výrobku je výroba a zpracování vstupních surovin. Zvolený způsob jejich zpracování zásadním způsobem ovlivňuje konečné fyzikální a mechanické vlastnosti výrobku. Slinuté karbidy lze chápat jako částicový kompozitní materiál, který je složen z tvrdých částic karbidu wolframu (fáze α) a pojiva Co (fáze β). Kromě těchto dvou konstituentů mohou obsahovat v menší míře další typy karbidů (fáze γ) a jiné typy pojiv (Fe, Ni, Mn) a to v případech kdy je Co jako pojivo nevyhovující například z důvodu menší korozní odolnosti nebo otěruvzdornosti[1; 2].

3.2 Výroba karbidu wolframu WC

Karbid wolframu WC je možné získat zpracováním rud, které jsou bohaté na wolfram. Mezi tyto rudy patří například rudy Scheelitové nebo rudy Wolframitové. Druhou možností jak lze karbid wolframu získat je z vratného odpadu. Vratný odpad lze rozdělit do dvou skupin a to na vratný odpad tvrdý a vratný odpad měkký. Mezi měkký vratný odpad patří prach, třísky a další odpad, u něhož není možné přesně definovat tvar. Mezi tvrdý vratný odpad patří poškozené břitové destičky, průvlaky a jiné strojní součásti obsahující wolfram v dostatečně velkém množství[1; 2].

Z těchto vstupních surovin je potom nejprve získán para-wolfram amonný, známý též pod zkratkou APT.

3.2.1 Výroba para-wolframu amonného APT

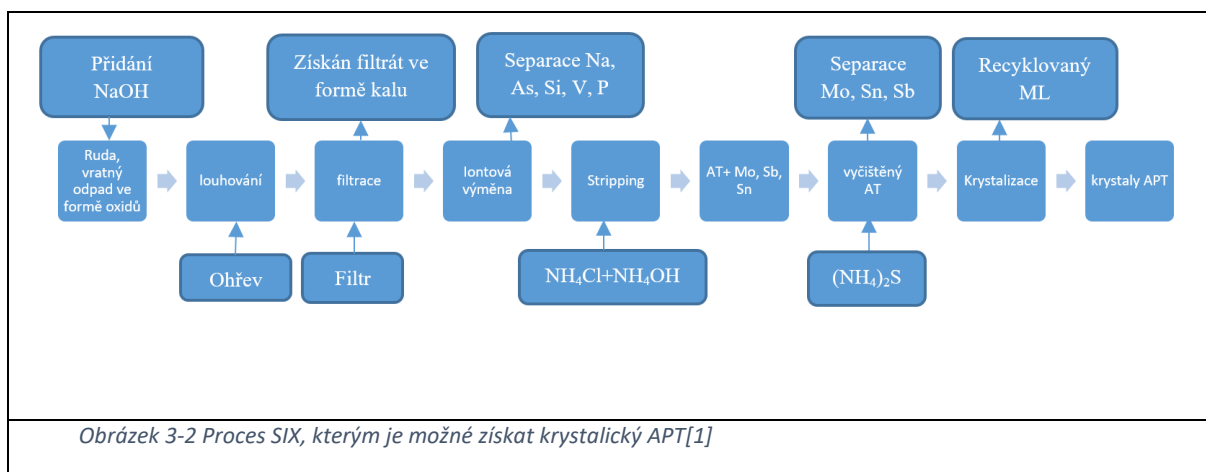
Para-wolfram amonný je bílá krystalická látka, viz obr. 3-1, vyráběná pomocí hydrometalurgických procesů z rud bohatých na wolfram. Chemický vzorec této látky je uveden níže[1].





Obrázek 3-1 Prášek para-wolframu amonného. Levá část obrázku snímek pořízený řádkovacím elektronovým mikroskopem. Pravá část obrázku makrosnímek prášku zachycující jeho barevný odstín[1; 5]

Nejčastěji používanými rudami pro výrobu APT jsou Scheelitové rudy (CaWO_4) a rudy Wolframitové jako jsou Ferberit, Wolframit nebo Huberit. Jeden z nejstarších postupů výroby APT spočíval v rozpouštění CaWO_4 pomocí vhodných kyselin. Často používanou kyselinou byla kyselina chlorovodíková (HCl). Při rozpouštění Scheelitu vznikala kyselina wolframová, která byla dále mísená s hydroxidem amonným (NH_4OH). Z vytvořeného roztoku se posléze nechal vykrystalizovat APT. Obdobným způsobem docházelo k výrobě APT z wolframitových rud. Rozdíl byl v tom, že tyto rudy byly nejprve rozpouštěny v alkalickém prostředí, čímž vznikala CaWO_4 . Ten byl dále zpracováván výše uvedeným způsobem. Moderními postupy získávání APT z rud a vratného odpadu jsou procedury označované jako LIX a SIX procesy. Příklad procesu SIX je uveden níže na diagramu, viz obr. 3-2[1].


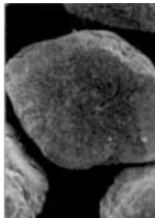

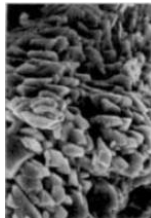


Obrázek 3-2 Proces SIX, kterým je možné získat krystalický APT[1]

Získaný para-wolfram amonný je výchozí složkou pro výrobu čistého wolframu a karbidu wolframu. Pro jejich výrobu je ovšem nutné APT zpracovat do formy oxidů.

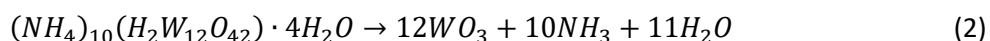
3.2.2 Zpracování APT do podoby čistého wolframu

APT je možné zpracovat do podoby různých typů oxidu wolframu. Volba počátečního oxidačního stavu a technologie jeho zpracování pak ovlivňuje konečné vlastnosti karbidu wolframu. Jednotlivé typy oxidů a jejich fyzikální vlastnosti jsou shrnuty níže, viz tab. 3-1:

Typ oxidu	WO ₃ (γ- modifikace)	WO _{2,9}	WO _{2.72}	WO ₂
Vlastnost				
Hustota (g/cm ³)	7,21-7,30	7,15	7,724-7,989	10,82-11,05
Teplota tání (°C)	1472	-	-	1530
Elektrický odpor (Ω·cm)	0,14-0.18	0,005	0,0002-0,0003	0,0029
Entalpie (kJ·mol ⁻¹)	832-853	800-816	743-780	571-595
Barva	žlutá	Modrá	fialová	Hnědá
Typ krystalové mřížky	Jednoklonná	jednoklonná	jednoklonná	jednoklonná
Parametry krystalové mřížky (a, b, c, β)	$a = 7,302-7,306 \text{ \AA}$, $b = 7,530-7,541 \text{ \AA}$, $c = 7,690-7,692 \text{ \AA}$, $\beta = 90,83-90,88^\circ$	$a = 12,05 \text{ \AA}$, $b = 3,767 \text{ \AA}$, $c = 3,59 \text{ \AA}$, $\beta = 94,72^\circ$	$a = 18,28 \text{ \AA}$, $b = 3,175 \text{ \AA}$, $c = 13,98 \text{ \AA}$, $\beta = 115,14^\circ$	$a = 5,550-5,62 \text{ \AA}$, $b = 4,89-4,96 \text{ \AA}$, $c = 5,571-5,73 \text{ \AA}$, $\beta = 118,93-122,1^\circ$
Tvar částic (zrn)				

Tabulka 3-1 Fyzikální vlastnosti různých typů oxidu wolframu[6]

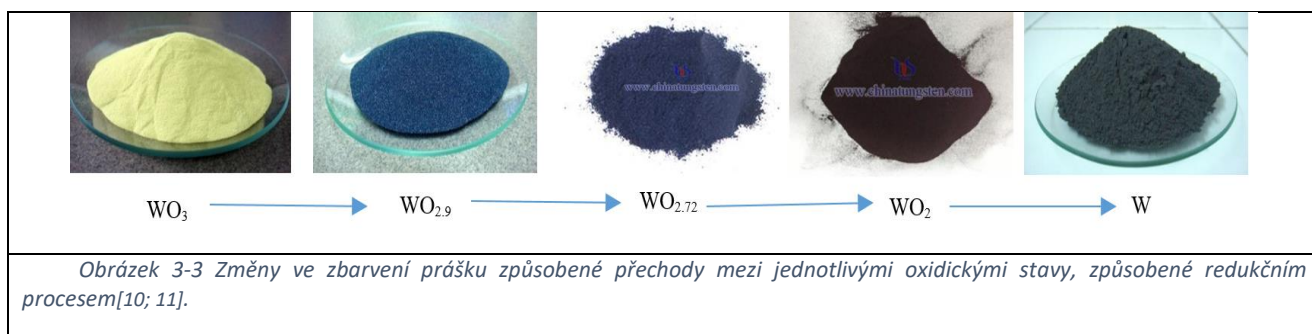
Oxid wolframový WO₃, známý také jako žlutý oxid wolframu, je získáván ohřevem APT v rotační peci, v oxidačním prostředí, při teplotách 500-700 °C. Tento proces se nazývá kalcinace.[2] Níže je uvedena chemická rovnice popisující jeho vznik z APT [1].



Trioxid wolframu WO_3 existuje v několika alotropických modifikacích, z nichž nejvíce komerčně využívanou je modifikace γ , která je stabilní při teplotách 17-330 °C[1; 6].

Oxid $WO_{2,9}$, známý jako modrý oxid wolframu TBO je možné vyrobit redukcí WO_3 vodíkem při teplotách 500-550 °C a parciálním tlaku 0,6 bar. Obdobným způsobem je možné vyrobit i ostatní typy oxidů, oxid $WO_{2,72}$, který je známý jako fialový oxid wolframu TVO a oxid wolframičitý WO_2 . Jejich redukční proces výroby se liší v použité teplotě a tlaku. Pro jejich vznik se používá teplota, která se pohybuje okolo 900 °C a parciálním tlak 0,5-0,8 bar[1].

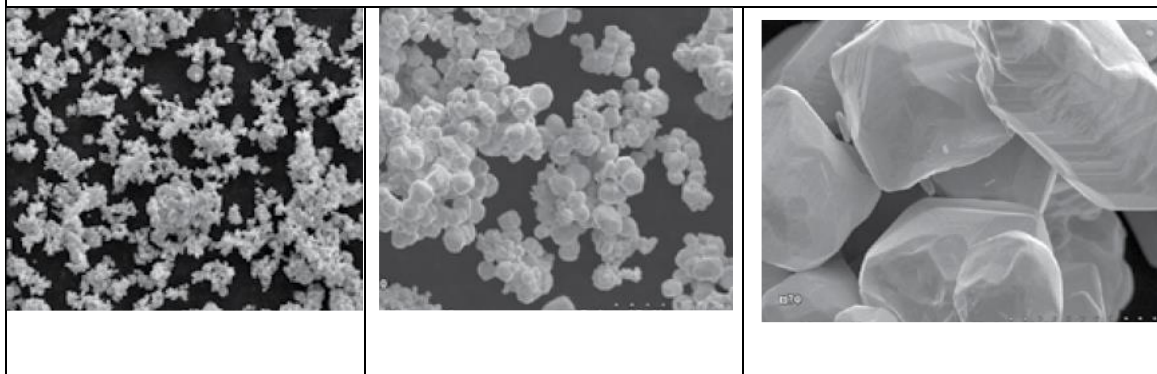
Z těchto oxidů wolframu je poté vyráběn čistý wolfram nejčastěji jejich redukcí v atmosférách bohatých na vodík, viz níže uvedené rovnice. Vodík v těchto atmosférách slouží jako redukční činidlo a médium, které odvádí vznikající vodní páru. Teplota se během tohoto procesu udržuje mezi 700-1000 °C. Celý redukční proces je možné snadno pozorovat a to díky změnám ve zbarvení jednotlivých oxidů, které přecházejí od žluté, přes modrou, fialovou, hnědou až po šedivou barvu prášku metalického wolframu, viz obr. 3-3[1; 6].



Wolframový prášek je také možné získat přímou redukcí uhlíkem. Při tomto způsobu výroby dochází k obdobným reakcím jako při redukcí vodíkem. Rozdíl je v tom, že mimo to dochází k tvorbě plynu CO_2 . Ten reaguje s uhlíkem a přechází na CO . Nevýhodou redukce uhlíkem je nutnost udržovat vysokou redukční teplotu, vyšší jak 1050 °C a potom kontaminace wolframového prášku stopovým množstvím uhlíku. V tabulce níže jsou uvedeny fyzikální vlastnosti čistého wolframu, viz tab. 3-2[1].

Vlastnost	Hustota (g/cm ³)	Teplota tání (°C)	Elektrický odpor (Ω·cm)	Entalpie -ΔH ⁰ ₂₉₇ (kJ·mol ⁻¹)	Typ krystalové mřížky
hodnota	19,25	3422	0.00528	46	BCC
Vlastnost	Tvrdost (HV30)	Modul pružnosti (GPa)	Koeficient tepelné roztažnosti (K ⁻¹)	Barva	Parametry krystalové mřížky (a)
Hodnota	300-650	390-410	4,32-4.68x10 ⁻⁶	šedá	a = 3,16524 Å

Možné tvary zrn wolframového prášku v závislosti na způsobu jeho výroby



Tabulka 3-2 Fyzikální vlastnosti metalického wolframu [1; 5]

3.2.3 Výroba karbidu wolframu WC

Karbid wolframu existuje v několika krystalových modifikacích. Nejvyšší význam v průmyslu má mono-karbid wolframu WC, který existuje v úzkém koncentračním rozmezí. Při pokojové teplotě je v jeho mřížce rozpuštěno 6,13mh% C, zatímco při vyšších teplotách hodnota rozpuštěného uhlíku klesá na 6hm%. Morfologie zrn karbidu wolframu závisí na použité výchozí surovině. Příkladem toho je tvorba WC Whiskerů s tloušťkou okolo 0,5 μm, při použití TVO jako výchozí suroviny, viz tabulka 3-3 níže.

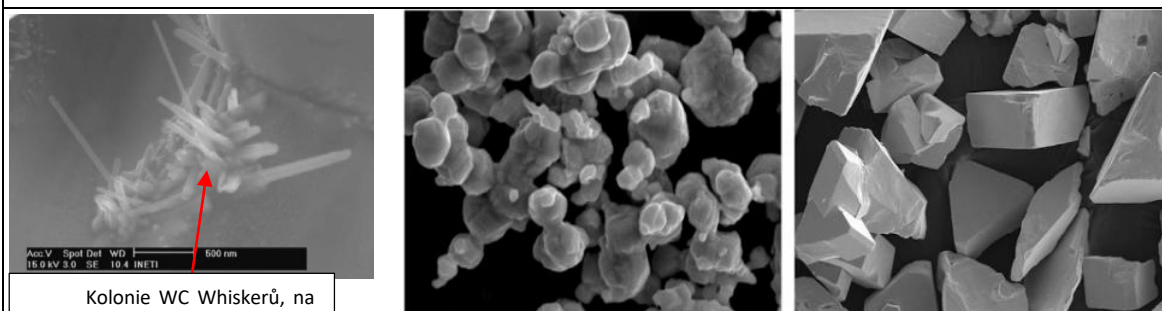
Nejběžnějším způsobem výroby karbidu wolframu je nauhličování, při kterém je wolframový prášek uzavřen do grafitové formy spolu s grafitovým práškem. Tato směs je poté zahřívána na teplotu 1200-2000 °C v redukční atmosféře. Níže jsou uvedeny chemické rovnice probíhající redukčních dějů. V prvním kroku dochází díky difúzi uhlíku k tvorbě tenké vrstvy WC na povrchu částic prášku wolframu. Protože k difúzi uhlíku dochází neustále, dojde v této vrstvě k přeměně WC na sub-karbid wolframu W₂C, který postupně roste směrem do středu částic prášku wolframu. Povrch částic prášku mezitím stále reaguje s uhlíkem, který je uvolňován z grafitu, čímž dochází k opětovnému vytvoření vrstvy WC. Tato vrstva roste současně s růstem vrstvy W₂C do středu zrn wolframového prášku, a tak vzniká prášek karbidu wolframu WC[1].



Průměrná velikost částic WC prášku závisí na teplotě procesu, délce jeho trvání, množství uhlíku účastnícího se reakce a množství dalších příměsí. V tabulce níže jsou uvedeny fyzikální vlastnosti karbidu wolframu[1].

Vlastnost	Hustota (g/cm ³)	Teplota tání (°C)	Elektrický odpor (Ω·cm)	Tepelná vodivost (W/mK)	Typ krystalové mřížky
hodnota	15.7	2720	0.0000530 - 0.00008	121	Hexagonální
Vlastnost	Mikro-tvrdost	Modul pružnosti (GPa)	Koeficient tepelné roztažnosti (K ⁻¹)	Barva	Parametry krystalové mřížky (a, c)Å
Hodnota	1200-2500	696	a= 5.2x10 ⁻⁶ c= 7.3x10 ⁻⁶	šedá	a= 2.9065 c= 2.8366

Tvary zrn prášku WC. Jejich tvar a velikost jsou závislé na použité výrobní technologii a výchozím materiálu.



Tabulka 3-3 Fyzikální vlastnosti karbidu wolframu WC [1; 7; 8]

Mezi další způsoby výroby karbidu wolframu patří redukční proces v atmosféře vodíku H₂ nebo metanu CH₄. Jako vstupní surovinu lze použít wolframový prášek nebo prášek WO₃. Mezi moderní postupy výroby WC prášků patří procesy, které využívají výboje plasmu nebo Menstruum proces[1].

Kromě karbidu wolframu WC jsou různými redukčními procesy vyráběny další typy karbidů. Tyto typy karbidů mohou být použity buď samostatně, anebo v různých kombinacích. Jejich použití ve slinutých karbidech WC-Co, má za cíl, snížit rychlost růstu velikosti WC zrn během procesu slinování. Kromě toho jsou přidávány z důvodu zajištění zvýšené tepelné stability SK, zlepšení jejich otěruvzdornosti a zvýšení meze pevnosti a tvrdosti. Proces získávání těchto karbidů je obdobný jako u karbidu wolframu. V tabulce 3-4 jsou shrnuty vybrané vlastnosti karbidů, které jsou známe jako γ-fáze a jsou běžně používány jako přísadové materiály SK.

Typ karbidu	Cr ₃ C ₂	NbC	TaC	TiC	VC
Vlastnost					
Hustota (g/cm ³)	6,66 – 6,68	7,78	14,48	4,93	5,51
Teplota tání (°C)	1250	3613	3825	2940	2810
Elektrický odpor (Ω·cm)	-	0,000074	0,00003	0,000180 – 0,00025	0,000150
Modul pružnosti (MPa)	373-386	338	285.5	451	268-420
Koeficient tepelné roztažnosti (K ⁻¹)	-	6,65x10 ⁻⁶	6,29x10 ⁻⁶	7,74x10 ⁻⁶	-
Tepelná vodivost (W/mK)	-	14	22	21	-
Barva	šedá	šedá	Zlatavě hnědá	šedá	Černá
Typ krystalové mřížky	Orthorombická	FCC	FCC	FCC	FCC
Parametr krystalové mřížky (Å)	-	4.47	4.454	4.3305	-

Tabulka 3-4 Fyzikální vlastnosti vybraných typů karbidů [1; 9]

3.3 Výroba pojiv

Jako pojiva jsou používány prášky kovových materiálů. Jak již bylo uvedeno výše, nejčastěji bývá používán kobalt. Kobalt bývá používán nejčastěji z toho důvodu, že velice dobře smáčí WC zrna, čímž při procesu slinování zajišťuje jejich lepší zhutnění a snížení poréznosti slinovaného dílu. Nicméně i ostatní běžně používaná pojiva Ni a Fe mají dobrou smáčivost s WC zrny a to je důvod pro jejich použití v případech, kdy je vyžadována zvýšená korozní odolnost SK. Kromě nich jsou také používána pojiva legovaná. U nich je zvýšená korozní odolnost zajištěna například přidáním chromu. Díky tomu vznikají pojiva komplexní například na bázi Co-Ni-Cr[1].

Jak bylo uvedeno výše, nejrozšířenějším pojivem ve slinutých karbidech je kobalt. Kobalt je vyráběn hydrometalurgickými procesy z k tomu vhodných rud např. kobaltitu (COAsS) nebo heterogenitu (CoO(OH)). Pojivo může být také získáno stejně jako karbid wolframu z odpadového materiálu. Vstupní suroviny jsou vhodnými procesy převedeny na oxidy nebo hydroxidy kobaltu (Co₃O₄, Co(OH)₂ apod.). Ty jsou dále redukovány v atmosféře vodíku, při teplotě 350-600°C do podoby prášku kobaltu. Nižší v tab. č. 3-5 jsou uvedeny vybrané vlastnosti základních typů pojiv[1].

Typ pojiva	Kobalt (Co)	Železo (Fe)	Nikl (Ni)
Vlastnost			
Hustota (g/cm ³)	8.9	7.874	8.908
Teplota tání (°C)	1495	1538	1455
Tepelná vodivost (W/mK)	100	76,6	90,7
Elektrický odpor (Ω·cm)	62,4	96,1	69,3
Modul pružnosti (MPa)	209	211	200
Koeficient tepelné roztažnosti (K ⁻¹)	13	11,8	13,4
<i>Tabulka 3-5 Fyzikální vlastnosti vybraných typů pojiv[1]</i>			

3.4 Výroba práškových směsí

3.4.1 Mletí a mísení práškových směsí

Cílem při mletí práškové směsi je redukce velikosti zrn karbidů a poté jejich dokonalé promísení s metalickými, případně organickými pojivy. Pokud by během mísení práškových směsí došlo k tvorbě segregace některé z mísených fází, mohlo by dojít při jejím dalším zpracování k tvorbě pórů a dalších typů necelistvostí. Tyto vady by pak mohly vést k problémům při dalším zpracování práškové směsi např. při lisování nebo slinování[1;2; 4].

Proces mletí probíhá v organických rozpouštědlech např. acetonu nebo heptanu. Cílem rozpouštědel je ochrana mleté směsi vůči oxidaci a odvod přebytečného tepla, které se vytváří díky vzájemnému otěru jednotlivých částic práškové směsi. Díky tomu brání rozpouštědlo jejich opětovnému hrubnutí[12].

Při mletí dochází k vzájemnému otěru a srážkám mezi zrny prášku. Tím dochází ke zmenšování jejich velikosti a povrchové drsnosti. Kromě toho dochází k nárůstu jejich povrchové tvrdosti a zvětšování jejich měrného povrchu. Tyto změny v povrchové geometrii se nazývají geometrickou aktivitou částic prášku. Tato povrchová aktivita se projevuje ve zvyšování kapilárních sil, které působí při mletí mezi částicemi prášku. Dále dochází ke zvýšení jejich povrchové energie. To je spojeno s množением vnitřních bodových a čárových poruch. Díky tomuto jevu dochází k nárůstu pevnosti částic prášku, k růstu vnitřního napětí a vzniku nových hranic zrn. To vše postupně vede ke zmenšení velikosti částic prášku. Tyto jevy se souhrnně nazývají strukturní aktivita směsi prášku[13].

Jedním z cílů procesu mletí je získat směs prášku o vysoké strukturní a geometrické aktivitě a to z důvodu, že během lisování je docíleno jejího lepšího zhutnění a snížení poréznosti při procesu slinování[1; 13].

Procesem mletí je možné získat částice prášku o minimální velikosti cca 0,1-1 μm. To je dáno tím, že postupným zmenšováním velikosti zrn prášku narůstá jejich povrchová energie natolik, že po dosažení určité velikosti zrn dojde k opětovnému spojení mezi sousedními zrny v oblasti styku hranic sousedních zrn a tím dojde k jejich opětovnému spojení a hrubnutí[1; 12].

V poslední fázi mísení prášku je do směsi přidáváno organické pojivo. Toto pojivo má za cíl zajistit ochranu směsi prášku proti oxidaci v čase před jejím dalším zpracováním sušením, lisováním a slinováním[1; 12].

Pro výrobu jemnějších prášků (v řádu nanometrů) jsou používány technologie, které využívají fyzikálních a chemických vlastností vstupních produktů např. vhodných chemických roztoků[1; 4].

3.4.2 Sušení práškových směsí

Po mletí a mísení směsi prášku následuje její sušení. Sušením získává prášková směs své konečné vlastnosti, tj. tvar částic, jejich reologické vlastnosti, typ vazby mezi zrnky karbidu a pojivem a také zbytkovou vlhkost, před dalším zpracováním lisováním a slinováním.

Mezi nejčastěji používané způsoby sušení patří rozprašování směsi prášku v inertním nebo aktivním plynu a její sušení ve vakuu. Zvolený způsob sušení se odvíjí od toho, jestli bude prášková směs zpracována pomocí technik izostatického lisování či jinými technologiemi například technikami extruze. Při použití technologie rozprašování prášku vznikají částice s přibližně kulovitým tvarem a nízkou zbytkovou vlhkostí. Tyto částice se potom díky tomu, že mají dobrou tekutost a sypnou hustotu zpracovávají technologií jednoosého lisování. Pokud je použita technologie sušení prášku ve vakuu, mají granule tvar nedokonale kulovitý, přičemž může dojít k oduhličení jejich povrchu. Kvůli nevhodnému tvaru částic prášku mají tyto prášky horší plastický tok než částice prášku vznikající rozprašováním. Výhodou tohoto typu sušení prášku je, že je možné přidávat sekundární organická pojiva i v průběhu sušení, což při sušení rozprašováním není možné. Tato sekundární pojiva, pokud jsou přidána, zvyšují styčnou plochu mezi částicemi prášku a dále zvyšují soudržnost výlisku předtím, než dojde k jeho slinutí[1].

Po sušení práškové směsi následuje její zpracování technikami tváření a slinování. V této práci je uvažováno zpracování těchto prášků aditivními technologiemi. Z toho důvodu jsou v další kapitole rozebrány požadavky na práškové směsi pro aditivní technologie a nejčastěji používané techniky jejich výroby.

3.5 Práškové směsi pro aditivní technologie

3.5.1 Požadavky na práškové směsi

Na práškové směsi pro aditivní technologie jsou kladeny nejrůznější požadavky, které mají zajistit dokonalou tvorbu rovnoměrné vrstvy prášku na stavěcí desce aditivního zařízení a její následné slinutí pomocí působení aplikované energie nejčastěji laserového svazku v méně běžných případech například elektronového svazku. Podle toho jakým způsobem bude práškový materiál zpracován, se odvíjí i různé požadavky na jeho vlastnosti. Typ použité práškové směsi a její vlastnosti hrají zásadní roli při jejím dalším zpracování. Vlastnosti práškových směsí je možné měnit technologií jejich výroby. Níže jsou shrnuty základní požadavky na vlastnosti práškových materiálů pro SLS technologii.

- Jednotné chemické složení částic prášku, respektive jejich fázové složení, které ovlivňuje teplotu tavení, vzájemnou svařitelnost částic prášku, jejich tepelné vlastnosti a vlastnosti mechanické[14].

- Distribuce velikosti částic prášku, která závisí na typu použitého aditivního zařízení. Pro většinu aditivních zařízení se používá prášek o velikosti částic prášku 10-50 μm . Menší velikost částic prášku není vhodná, protože negativně ovlivňuje tekutost práškové směsi. Pro technologie EBM a LMD je používán prášek s distribucí velikosti částic 50-150 μm . Distribuce částic prášku ovlivňuje jeho tekutost a rozlévatelnost po pracovní ploše aditivního zařízení, hustotu vytvořené vrstvy prášku, povrchovou drsnost vyrobené součásti a v neposlední řadě energii nutnou k jeho natavení[14].
- Morfologie a reologické vlastnosti částic prášku, které ovlivňují tvorbu rovnoměrné vrstvy prášku, jeho tekutost nebo hustotu vytvářené vrstvy prášku. Pro docílení požadovaných parametrů je pro granule práškových směsí požadováno, aby měly sférický tvar bez povrchových defektů[14; 15].

Kromě výše uvedeného je nutné, aby byla redukována co nejvíce zbytková vlhkost práškové směsi. Toho je možné docílit vhodnou volbou ochranné atmosféry nebo silikagelu po dobu jeho uskladnění. Důvodem pro redukcii zbytkové vlhkosti je skutečnost, že její větší objem vede ke zhoršení tekutosti práškové směsi a následně dochází k tvorbě pórů při následném spékání prášků aditivní technologií[14].

Z výše uvedeného vyplývají dvě základní vlastnosti, které musí každá prášková směs splňovat. První vlastností je její dobrá tekutost[19]. Druhou vlastností je její dostatečná sypná hustota. Díky správné kombinaci těchto vlastností je možné vytvořit na stavěcí desce aditivního zařízení rovnoměrnou vrstvu prášku s minimálním počtem defektů a redukovanou velikostí kavit mezi částicemi prášku, která je potřebná pro jeho správné slinutí[14; 15].

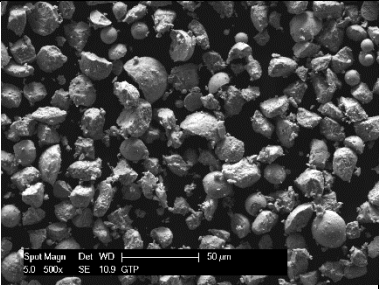
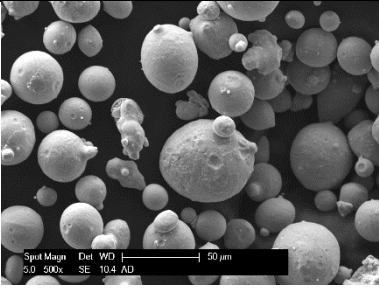
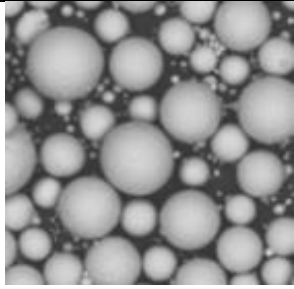
3.5.2 Technologie výroby práškových směsí

Výše uvedených vlastností práškových směsí je možné docílit správnou volbou jejich výroby[14÷16].

Nejvíce používané technologie výroby práškových směsí respektive granulátu kovových prášků je možné rozdělit do tří hlavních kategorií. Ve všech zde uvedených případech se jedná o takzvanou atomizaci částic prášku. První kategorie používá inertní plyn jako médium. Do něj je rozprašován roztavený kov „Gas Atomisation methods“. Jako inertních plynů je používáno argonu, helia nebo dusíku[16;17;19]. Druhou kategorií tvoří prášky, které vznikají rozprašováním roztaveného kovu do vody „Water Atomisation methods“ [17; 19]. Poslední kategorií jsou prášky, které vznikají rozprašováním kovu pomocí plazmy „Plasma Atomisation methods“ [17; 19]. Tyto tři kategorie výroby prášků jsou mezi sebou porovnány níže, viz tab. 3-6 a obr. 3-(4-6). Kromě nich existují i další metody například odstředivá atomizace nebo HDH metoda, ale ty už nejsou tak běžné.[16;17; 19]

Metoda	Velikost granulátu (μm)	Výhody metody	Nevýhody metody	Typické Použití
Rozprašování plynem	0-500	Možnost použití pro velké spektrum materiálů včetně reaktivních, velký rozptyl ve velikostech částic prášku, vstupní materiál může být ve formě ingotu, vzniká granulát s kruhovým průřezem	Povrch částic obsahuje póry	Ni, Co, Fe, Al
Rozprašování vodou	0-500	Velký rozptyl ve velikostech vyráběných částic prášku, vstupní surovinu je materiál ve formě ingotů	Nepravidelný tvar částic, Povrch částic obsahuje póry, Nižší procento granulátu o velikosti 20-150 μm, nutnost sušení prášku	Nereaktivní materiály
Rozprašování plasmou	0-200	Granulát o vysoké čistotě a vysoce kruhovitosti	Vstupní surovina mohou být ve formě drátu nebo prášku, vysoká cena metody	Titan a jeho slitiny

Tabulka 3-6 Porovnání tří technologií, které jsou používány k výrobě prášku pro aditivní technologie[17]

		
<p>Obrázek 3-4 Tvar částic granulátu WC-Co, který byl vytvořen vakuovou metodou. Svým tvarem tyto částice prášku připomínají ty, které vznikají technologií rozprašování taveniny prášku do vody[vlastní zdroje]</p>	<p>Obrázek 3-5 Tvar částic granulátu WC-Co, který byl vytvořen sušením v inertní atmosféře. Svým tvarem tyto částice prášku připomínají ty, které vznikají rozprašováním do inertního plynu [vlastní zdroje]</p>	<p>Obrázek 3-6 Tvar částic granulátu Ti-6Al-4V získaný rozprašováním plasmou[17]</p>

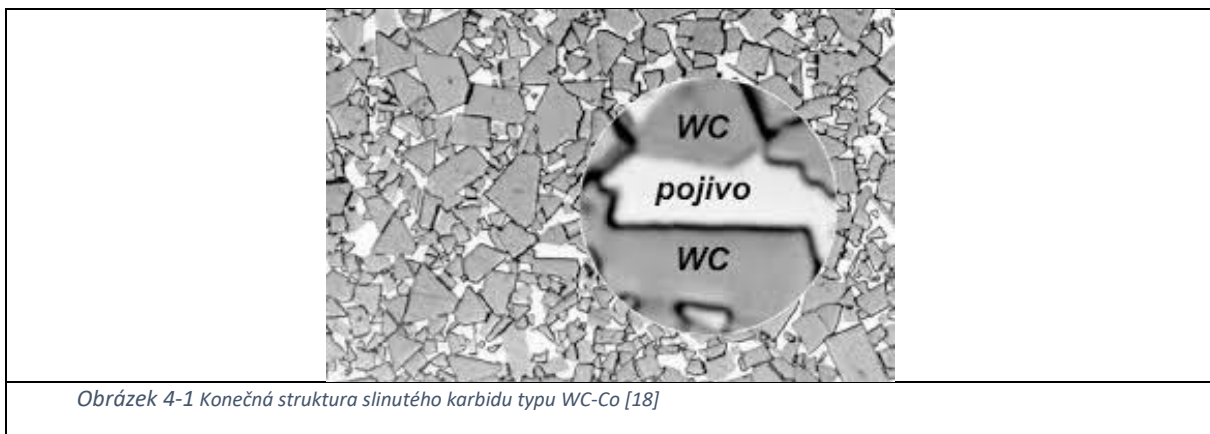
Z výše uvedeného vyplývá, že běžnými technikami výroby WC-Co práškových směsí je možné vyrobit prášky, které mají dobrou tekutost a sypnou hustotu podobnou, jakou mají prášky vyrobené metodami atomizace. Díky tomu je možné i se směsmi WC-Co vytvářet rovnoměrné vrstvy prášku na stavěcí desce aditivního zařízení, což je základ pro jejich následující zpracování těmito technologiemi.

4 Proces slinování

Po přípravě prášku, respektive práškové směsi WC-Co, následuje její slinování. Jeho cílem je docílení homogenního tělesa bez pórů, s takovými vlastnostmi, aby vyráběná součást vyhovovala své budoucí aplikaci například při obrábění nebo tryskání. Aby bylo zřejmé, jaké jsou rozdíly mezi běžným postupem slinování a slinováním s použitím technologie SLM, je tato kapitola rozdělena do několika podkapitol. První z nich se zabývá konvenčním způsobem slinování, kdy je pozornost věnována jednotlivým stádiím slinování a vývoji struktury slinovaného systému. Po konvenčním způsobu slinování je rozebrán způsob slinování u prášků WC-Co technologií SLM a to tak, aby bylo zřejmé, jakým způsobem se oba dva způsoby zpracování práškových směsí liší.

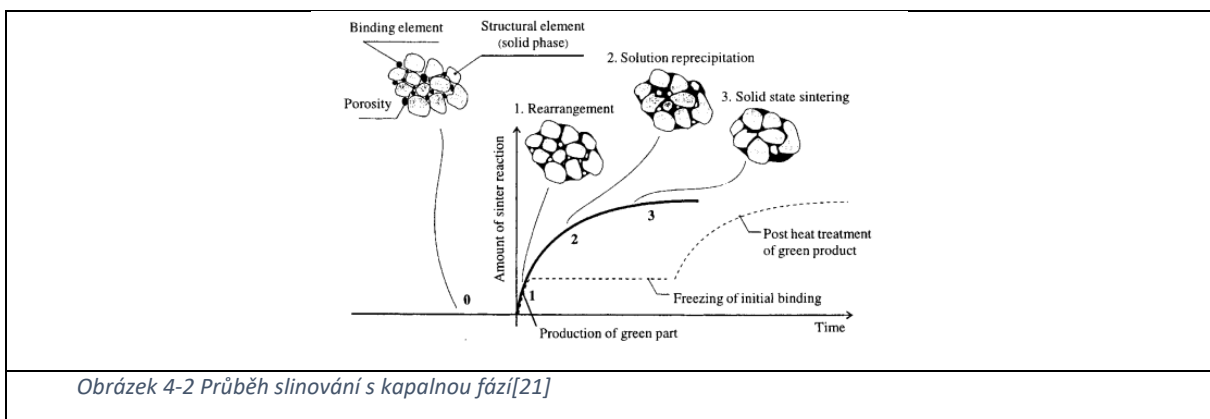
4.1 Slinování WC-Co směsných prášků

U slinutých karbidů probíhá slinování tak, že je jedna strukturální fáze, pojivo, roztaveno. V tomto stavu proniká mezi zrna karbidů, kde má za úkol vyplnit veškerý prázdný prostor. Po tomto kroku, je výrobek ochlazen a tím je dokončena tvorba struktury slinutého karbidu, viz obr. 4-1.



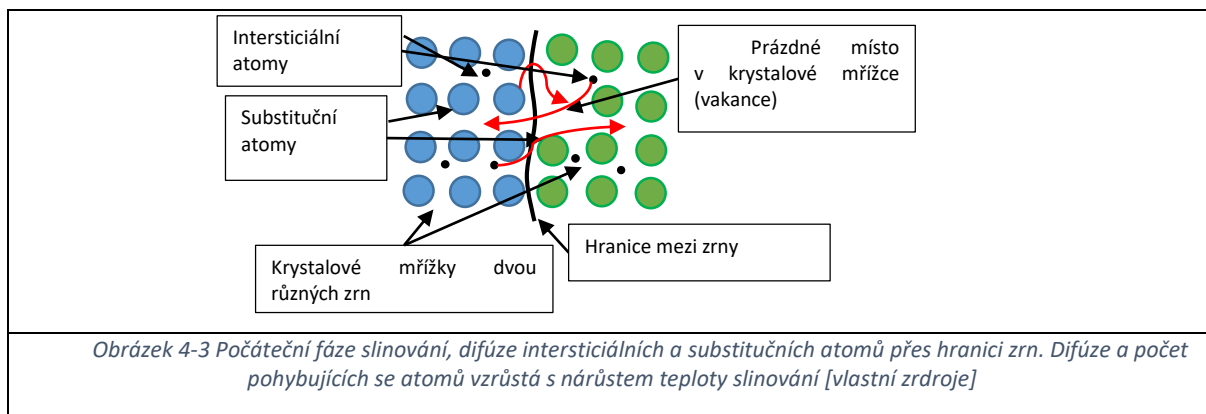
4.2 Proces slinování

Slinování je proces, který probíhá při poměrně vysokých teplotách. Tyto teploty se pohybují okolo 1350-1650 °C a to v závislosti na chemickém složení slinutého karbidu. Vlastní proces slinování SK lze rozdělit do čtyř stádií.



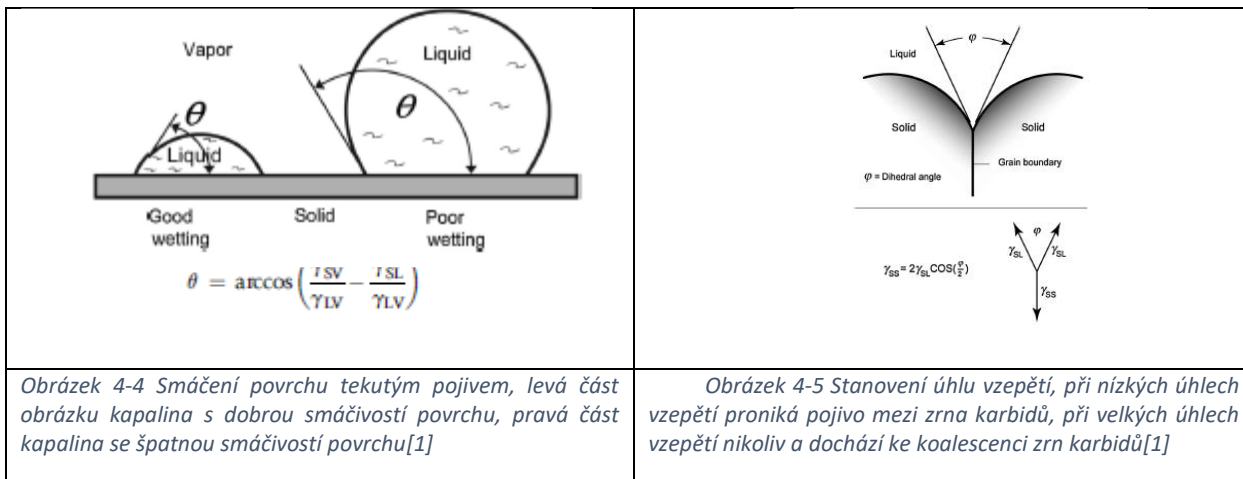
4.2.1 První stadium slinování: Výchozí strukturní stav- urychlování difúzního toku

V prvním stádiu slinování dochází k postupnému ohřevu slinovaného prášku. Při jeho ohřevu dochází v místech dotyku částic prášku k difúzi atomů a to nejprve na dotýkajících se površích a posléze i v jejich objemu. Difúzní tok nastává, díky vnitřním vadám v krystalových mřížkách a narůstajícímu vibračnímu pohybu atomů. Tímto difúzním tokem nastávají prvotní spojení mezi částicemi práškové směsi. Těchto spojení přibývá s narůstající teplotou slinování. Obecně slinování nastává dříve u jemnozrnných práškových směsí s vyšší povrchovou energií, která je nutná na překonání energie mezi hranicemi zrn prášku. V prvním stádiu slinování dochází také cca při 300 °C k odstranění plastifikátoru vosku nebo parafínu který dává směsi prášku manipulační soudržnost nutnou k přesunům výrobku v procesech, které předchází slinování[1].



4.2.2 Druhé stadium slinování: snižování poréznosti

V druhém stádiu slinování je teplota tak vysoká, že pojivo už není ve stavu pevném, ale ve stavu kapalném. V tomto stavu začíná postupně smáčet hranice zrn karbidů. Smáčením dochází jednak k rozpouštění povrchu karbidů do pojiva, jednak ke vzniku kapilárních sil, které se snaží zrna karbidů stlačovat k sobě. Díky tomu dochází ke snižování poréznosti slinutého karbidu. Roztavené pojivo nejprve vyplňuje drobné póry ve struktuře a smáčí malá zrna, čímž se snaží docílit nižší energetické hladiny slinovaného systému. To, jak rychle pojivo vyplní prázdna místa mezi zrna karbidů, závisí na úhlu smáčení a úhlu vzepětí kapaliny. Pokud je úhel smáčení malý, dochází k výraznému zhutnění, např. u kobaltu je úhel smáčení pro WC zrna téměř nulový, takže Co smáčí výrazně WC zrna už při nízkých teplotách slinování[1].



Po vyplnění drobných pórů tekutým pojivem dochází k nárůstu velikosti velkých pórů. Celkově se ale počet pórů a celková poréznost slinovaného prášku snižuje. Problémem, při snižování poréznosti je uvězněný plyn, který způsobuje zhrubnutí pórů a znemožňuje tak úplné zhutnění výlisku slinováním[1].

Úhel vzepětí roztaveného pojiva ovlivňuje spolu s anizotropií povrchové energie zrn karbidů jejich velikost. Dále také ovlivňuje pevnost vazby v místech, kde se karbidická zrna dotýkají a velikost prostoru mezi zrny karbidu. Ta je dále ovlivněna podílem tekuté fáze[1].

4.2.3 Třetí stádium slinování: Rozpouštění a precipitace

Toto stádium je nejdůležitějším stádiem slinování. Dochází při něm k hromadnému přesunu částic v roztaveném pojivu. V tomto stádiu dochází postupně k rozpouštění zrn karbidů do roztaveného pojiva a to nejprve v místech s vyšší energií, tedy v oblastech pod kompresním stlačením nebo u malých zrn. Během rozpouštění difunduje rozpouštěná pevná fáze do taveniny, přes kterou migruje do jiných míst, v kterých dochází k její opětovné precipitaci. Místa, v kterých k této precipitaci dochází, jsou velká nerozpuštěná zrna karbidů nebo místa, v kterých nepůsobí tlakové zatížení. Díky opětovné precipitaci dochází k hrubnutí velkých zrn karbidů a další eliminaci pórů[1].

4.2.4 Čtvrté stádium slinování: Finální zhutnění

Finální zhutnění nastává v okamžiku, kdy jsou všechna zrna karbidů obestoupena roztaveným pojivem. Během jeho následného tuhnutí dochází k vytvoření skeletární struktury. I po vytvoření a ztuhnutí této struktury zrna karbidů dále po nějakou dobu rostou, čímž způsobují tlakové zatížení skeletární struktury a tak jsou uzavírány poslední neuzavřené póry.

4.2.5 Vliv parametrů slinovacího procesu na vlastnosti SK

Rychlost ohřevu na teplotu slinování musí být do cca 300 °C dostatečně pomalá, aby docházelo k postupnému vypařování vosků. Tyto vosky dávaly směsi prášku soudržnost před jejich slinutím. Rychlý ohřev by způsobil tvorbu tlakových pnutí, která by způsobovala velké množství najednou vypařeného vosku. Tato pnutí by následně vedla k bobtnání a porušení slinovaného výlisku. Rychlost ohřevu k eutektickému bodu cca 900 °C a mezi tímto bodem a teplotou slinování musí být dostatečně pomalá kvůli tomu, aby došlo k rovnoměrnému rozložení pojiva mezi zrny karbidů, kdy příliš vysoká rychlost by vedla k nerovnoměrné distribuci pojiva a tvorbě pórů[1; 4].

Po dosažení slinovací teploty dochází k výdrži na této teplotě a to proto, aby mohlo dojít k homogenizaci struktury, rozpuštění zrn karbidů a eliminaci pórů. Doba výdrže na slinovací teplotě se od této teploty odvíjí. Pokud je doba slinování příliš dlouhá, dochází k výraznému hrubnutí zrn karbidů, vypařování pojiva a tvorbě pórů[1].

Posledním krokem slinování je ochlazení výlisku. Během něj dochází k opětovné precipitaci roztavených zrn karbidů z tekutého pojiva a to díky tomu, že s klesající teplotou klesá jejich rozpustnost v pojivu. Množství takto precipitovaných karbidů závisí na rychlosti ochlazování[1].

Rychlost ochlazování výlisku ze slinovací teploty dále souvisí se vznikem fáze éta (η). Obecně platí, že při nižším obsahu uhlíku, než který je dán technologickým předpisem nebo ternárním diagramem W-Co-C, bude docházet k tvorbě této fáze bez ohledu na rychlost

ochlazování. Při vyšším obsahu uhlíku, který odpovídá předepsaným hodnotám, je možné pomalým ochlazováním vznik této fáze zcela odstranit. Rychlost ochlazování je také určující pro rozložení nečistot na rozhraní mezi zrny karbidů a pojivem, kdy je výhodné ochlazovat co nejrychleji, aby nedocházelo k segregaci nečistot[1].

4.2.6 Vliv ochranné atmosféry

Slinovací atmosféry používané při výrobě slinutých karbidů jsou většinou takové, aby umožňovaly regulaci na-uhličovacího potenciálu. Jedná se tedy buď o atmosféry bohaté na uhlík, anebo což se týká většiny případů, bývají používány atmosféry bohaté na vodík nebo vakua[1].

Vodíková atmosféra se používá, protože umožňuje odvedení oxidů ve formě vodní páry pryč od slinovaného výrobku. Při použití vakua jako atmosféry, může dojít při špatně nastavených okrajových podmínkách, teplotě a tlaku, k odpaření pojiva[1].

Slinování ve vodíkové atmosféře probíhá v zásypu grafitového prášku, jeho množství určuje nauhličující potenciál atmosféry a posléze i správný obsah uhlíku ve slinovaných výrobcích. Při nízkém nauhličujícím potenciálu dochází k tvorbě fáze éta. Při příliš vysokém nauhličujícím potenciálu, dochází k tvorbě grafitu. Grafit i éta fáze ovlivňují negativně fyzikální vlastnosti slinutého karbidu a proto je nutné během slinování kontrolovat nauhličující potenciál slinovací atmosféry[1].

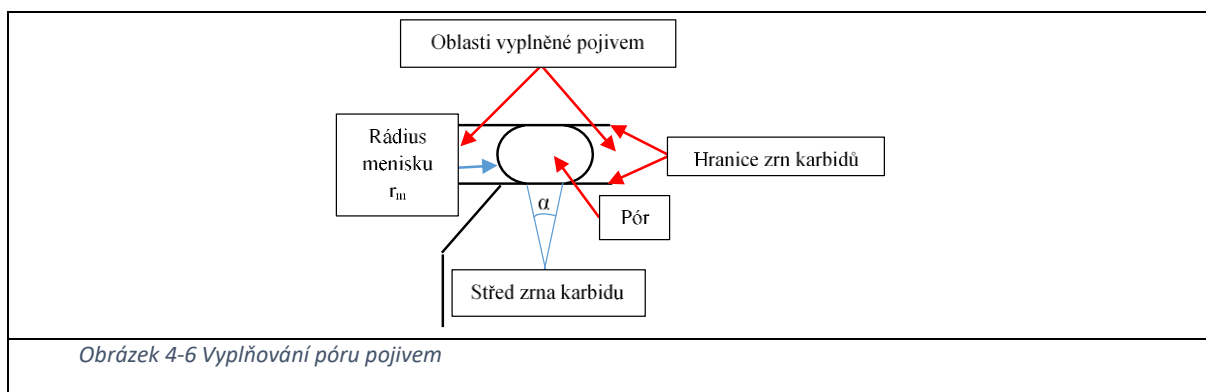
Slinování ve vodíku může probíhat i bez zásypu. V tom případě je ale nutné doplnit vodík o určité množství uhlovodíků např. metanu (CH_4) [1].

Při slinování není vhodné používat atmosféry inertní. Je to dáno tím, že tyto atmosféry nijak nereagují s pojivem ani zrny karbidů. Díky tomu dochází k jejich uzavření v roztaveném pojivu. Takto uzavřený plyn má tendenci se během procesu slinování rozpínat. Nárůst vnitřního tlaku uvnitř póru potom způsobuje jeho zvětšování a stabilizaci. To v konečném důsledku vede k bobtnání slinovaného výrobku a jeho vyšší poréznosti[1].

4.2.7 Vývoj struktury při slinování

Během slinování dochází k přeskupování struktury slinovaného výrobku. Na začátku je struktura tvořena směsí prášku se značným množstvím pórů. Tyto póry jsou ve struktuře slinovaného výrobku postupně eliminovány. To je dáno přeskupováním struktury slinovaného prášku v počátečních fázích slinování. Během tohoto procesu dochází k hrubnutí zrn karbidů a jsou vyplňovány póry mezi zrny karbidů tekutým pojivem. Plnění pórů roztaveným pojivem začíná přednostně v místech, kde je dosažena nejvyšší hustota, tedy v místech, kde se nacházejí nejmenší póry. Tato místa mají nejvyšší kapilaritu, a proto jsou tekutým pojivem vyplňovány jako první. To za jakých podmínek dojde k vyplnění póru tekutým pojivem lze vyjádřit níže uvedenou rovnicí. Na základě této rovnice dochází k vyplnění pórů, pokud je jejich velikost přibližně stejně velká jako velikost rádiusu menisku r_m , který je vytvořen hranicí zrn, tekutým pojivem a oblastí póru[1].

$$r_m = \frac{G}{2} \cdot \left(\frac{1 - \cos\alpha}{\cos\alpha} \right) \quad (10)$$



V pozdějších stádiích slinování, kdy je teplota již dostatečně vysoká dochází k růstu zrn karbidů a ke změnám v jejich tvaru. Růst zrn začíná rozpouštěním malých zrn, která posléze precipitují na zrnek velkých. Růst zrna během slinování lze vyjádřit níže uvedenou rovnicí, v které parametr K je vyjádřen pomocí Ostwaldova modelu růstu zrna, viz níže[1].

$$G^n - G_0^n = K \cdot t \text{ kde parametr } K = \frac{64 \cdot D_s \cdot C \cdot \Omega \cdot \gamma_{sl}}{9 \cdot RT} \quad (11)$$

Kde: G...je velikost zrna během slinování; G₀... počáteční velikost zrna; t... čas slinování; K.. parametr růstu zrna dle Ostwalda; D_s... schopnost difúze pevné látky do kapalné; C... rozpustnost pevné fáze v kapalné; Ω... je molární objem pevné fáze; γ_{sl}... je energie na rozhraní mezi pevnou a kapalnou fází; R... je molární plynová konstanta; T... je absolutní teplota; n...je konstanta[1].

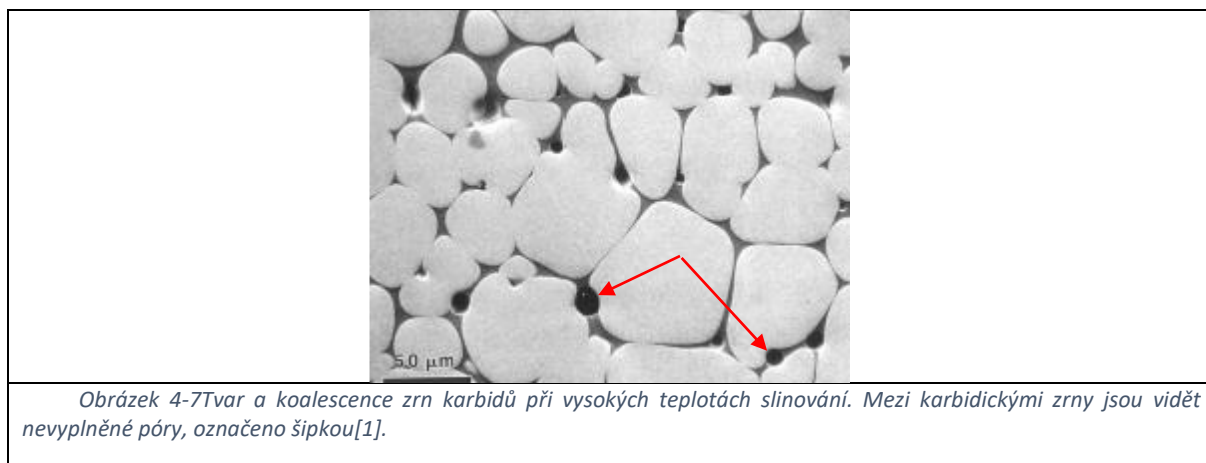
Kromě růstu zrn karbidů dochází k jejich oddělování a v místě dotyku zrn k jejich srůstání. Velikost oddělení-separace zrn karbidů je závislá na tloušťce pojiva mezi zrny. Ke srůstání zrn dochází přednostně v místech, v kterých je mezi nimi malý kontaktní úhel. Ke srůstání zrn dochází v místech, kde dojde díky působícím kapilárním silám k dotyku zrn karbidů. Pevnost vazby, která je takto vytvořena lze vyjádřit níže uvedenou rovnicí[1].

$$X = G \cdot \sin \frac{\phi}{2} \quad (12)$$

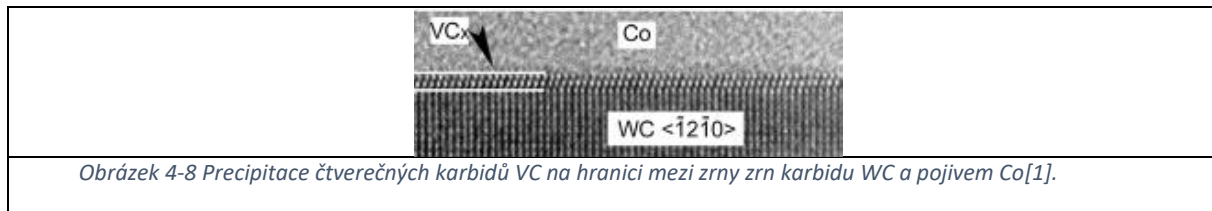
Kde G... je velikost zrn karbidů; φ.. je úhel vzepětí [1]

Mezi zrny karbidů dochází ke vzniku tzv. krčku, který postupně roste díky precipitaci rozpouštěné pevné fáze z pojiva. Růst krčku může být popsán níže uvedenou rovnicí[1].

$$\left(\frac{X}{G}\right)^6 = \frac{g_3 D_s C \gamma_{sl} \Omega t}{G^3} \quad (13)$$



Hrubnutí zrn karbidů WC lze zabránit přidávkem karbidů tranzitních kovů VC, Cr₃C₂, NbC, TaC nebo TiC. Tyto karbidy spolu s množstvím uhlíku, ve slinovaném systému WC-Co, ovlivňují budoucí velikost a tvar zrn karbidů. Během slinování dochází k rozpouštění zrn WC a zrn tranzitních kovů do roztaveného pojiva. Rozpustnost karbidů s teplotou stoupá, kdy při teplotě slinování dosahuje hodnoty cca 20-25 %. Při následujícím ochlazování klesá rozpustnost tranzitních kovů v pojivu, a ty pak segregují na hranici mezi zrny karbidů a pojivem, kde vytvoří tenkou vrstvu. Tloušťka této vrstvy je závislá na množství přídavných prvků, a na rychlosti ochlazování. Přidávané inhibitory růstu zrn zpomalují reakce, ke kterým dochází mezi jednotlivými povrchy[1].



Obrázek 4-8 Precipitace čtverečných karbidů VC na hranici mezi zrny zrn karbidu WC a pojivem Co[1].

Díky neustálému zhutňování struktury a eliminaci pórů, dochází ke zvyšování hustoty slinovaného výrobku. Výsledná hustota po slinutí je počítána z počáteční hustoty slisovaného prášku a z jeho smrštění[1].

$$\rho_s = \frac{\rho_g}{\left(1 - \frac{\Delta l}{l_0}\right)^3} \quad (14)$$

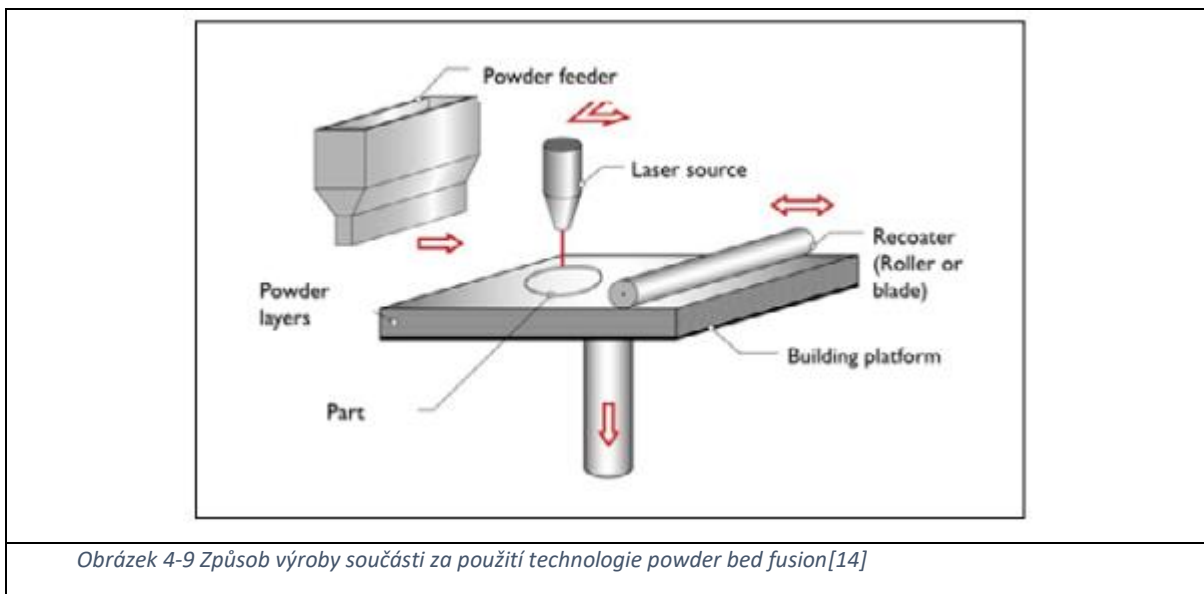
Kde ρ_s ... je hustota slinutého výlisku; ρ_g ... je hustota výlisku před slinutím; Δl ... změna rozměru slinovaného výlisku díky slinutí; l_0 ... rozměr výlisku před slinutím[1]

4.3 Slinování technologií SLM

V současné době je možné technologie aditivní výroby používané pro zpracování kovových prášků rozdělit do tří hlavních kategorií. Každá z těchto metod se dá použít ke zpracování WC-Co práškových směsí. Jedná se o technologie powder bed fusion, binder jetting a directed energy deposition[19].

V této práci bude pojednáno o aditivní technologii SLM, která spadá do kategorie powder bed fusion technologií. Důvodem pro její bližší popis je skutečnost, že byla použita k přípravě vzorků v rámci experimentálního programu této práce.

Technologie SLM využívá kontinuální vláknový laser k přetavování nanášeného prášku. Prášek je nejprve pomocí tzv. recoateru nanesen na stavěcí desku. Vrstva nanášeného prášku má obvykle tloušťku 20-100 μm . Po jejím nanesení je přetavena za pomoci laseru. Po přetavení vrstvy prášku je nanášena vrstva nová a ta je poté opět přetavena. Takto pokračuje výrobní proces až do té doby, dokud je výroba prototypové součásti hotova[14; 16; 3].



Konečné vlastnosti výrobku jsou, kromě vlastností použité práškové směsi, ovlivněny způsobem jeho zpracování. Mezi faktory, které ovlivňují kvalitu výrobku, patří stavěcí strategie nutnost podpor, trajektorie skenování, použitá ochranná atmosféra typ použitého laseru (vláknový, CO₂, použitý výkon laseru, rychlost pohybu laserového svazku, tloušťka nanášené vrstvy prášku atd.) [21]. Každý typ laseru pracuje s jinou vlnovou délkou, což ovlivňuje množství energie, které dokáže materiál absorbovat. Množství této energie je potom dále závislé na typu slinovaného materiálu a použité ochranné atmosféře[21]. Jako ochranné atmosféry se používají inertní plyny argon, helium nebo dusík. Každá z těchto atmosfér má jiný ionizační potenciál, který ovlivňuje tvorbu plasmu v okolí laserového svazku a tvorba této plasmu potom ovlivňuje hloubku, do které může laserový svazek proniknout. Ve své podstatě platí, že čím vyšší je ionizační potenciál ochranné atmosféry, tím hlouběji může laserový svazek proniknout do vrstvy přetavovaného prášku, a to proto, že není tolik ovlivněn vznikající plasmou, které vzniká méně[21].

Inertní plyn	Argon	Helium	Dusík
Ionizační potenciál (eV)	15,68	24,46	14,54
Molární hustota	40	4	28
Bod vzplanutí	Nehořlavý	Nehořlavý	Nehořlavý
Tepelná vodivost (W/mK)	0,018	0,15	0,026

Tabulka 4-1 Vybrané vlastnosti používaných ochranných atmosfér pro SLM proces[21]

Typ použité ochranné atmosféry ovlivňuje zbytkové množství kyslíku v komoře aditivního zařízení a rychlost jeho odstranění z tohoto prostoru. Přítomnost kyslíku je negativní protože vede k nárůstu porézности výrobku[21].

4.3.1 Postup slinování WC-Co práškových směsí s použitím SLM technologie

Nanesená vrstva prášku je pomocí vláknového kontinuálního laseru roztavena. Doba, po kterou jsou částice prášku v kapalném stavu, je velice krátká. Tato doba se pohybuje mezi

jednou milisekundou až jednou desetinou sekundy. Za takto krátký časový interval není možné docílit všech etap slinování, které byly popsány v kapitole „4.2 Proces slinování“. U práškové směsi postupně dochází k absorpci energie laseru. Tato vložená energie způsobuje ohřev prášku a postupné roztavení pojiva Co. Při tavení pojiva jsou ve slinovaném systému aktivovány kapilární síly, které postupně stlačují WC zrna k sobě a tím dochází k redukci poréznosti. Tento tok hmoty způsobený roztaveným pojivem vede postupně k tvorbě spojení mezi částicemi prášku. Růst těchto spojení tzv. krčků lze vyjádřit níže uvedenou rovnicí[3; 25].

$$\left(\frac{x}{r}\right)^2 = \frac{3}{2} \left(\frac{\gamma \cdot t}{r \cdot \eta}\right) [3] \quad (15)$$

Kde:

x...je polovina tloušťky vytvořeného spojení mezi částicemi, jejichž velikost je možné vyjádřit pomocí poloměru r, t...je čas, γ ...je povrchové napětí a η ... je viskozita

Růst těchto spojení mezi částicemi prášku vede postupně ke snižování poréznosti vyráběného dílu. Míra zhutnění práškové směsi je primárně závislá na stabilitě viskózního toku roztaveného pojiva a pevné fáze karbidů. Scherer (1977) přišel na to, že intenzita zhutnění se mění nepřímo úměrně k viskóznímu toku a lze ji vyjádřit níže uvedenou rovnicí[3].

$$x = \frac{3 \cdot (1 - \rho) \cdot \pi \cdot \gamma \cdot a^2}{24 \cdot \eta_m \cdot \rho^3 \cdot r^3} \cdot \left(r - (1 - \xi) \cdot x + \left(x - \left(\xi + \frac{1}{3} \right) \cdot r \right) \right) \cdot \frac{9 \cdot (x^2 - r^2)}{18 \cdot r \cdot x - 12 \cdot r^2} \quad (16)$$

Kde:

2X...je velikost tuhnutí částice, ρ ...je zdánlivá hustota, γ ...je povrchové napětí, ξ ...je konstanta pohybující se mezi 0-1 a η_m ... je viskozita směsi roztaveného pojiva a pevné fáze.

Kde viskozitu směsi tekutého pojiva s pevnou fází (WC zrny) lze vyjádřit pomocí níže uvedené rovnice[3].

$$\eta_m = \eta_l \cdot \left(1 - \frac{V_s}{V_m}\right)^{-2} \quad (17)$$

Kde:

η_l ...je viskozita tekutého pojiva, V_s ... je objemové zastoupení pevné fáze a V_m ...je objemové zastoupení fáze tekuté.

Dalším faktorem, který ovlivňuje konečnou hustotu (zhutnění) vyráběného dílu je vzájemná rozpustnost karbidu wolframu (pevné fáze) a pojiva (kapalná fáze). Pokud je rozpustnost pevné fáze do kapalné nízká, roztavené pojivo způsobuje bobtnání slinovaného výrobku během procesu jeho slinování[3].

Oproti tomu pokud je rozpustnost pevné fáze do kapalné vyšší, dochází k výraznějšímu zhutnění práškové směsi. To je dáno tím, že se drobná- mikroskopická zrna karbidů rozpouštějí v pojivu, kde zvyšují podíl taveniny a tak vyplňují prostor pórů. U zrn karbidů o větších rozměrech dochází k jejich hrubnutí, díky čemuž opět vyplňují prostor pórů ve struktuře výrobku a způsobují tak nárůst v počtu spojení mezi jednotlivými částicemi prášku[3].

Kromě vzájemného spojení částic prášku musí dojít k propojení nově nanesené vrstvy prášku s tou předchozí. To znamená, že roztavený kov musí dobře smáčet povrch vrstvy dříve nanesené. Je důležité, aby nebyl povrch této vrstvy kontaminován kyslíkem nebo jinými

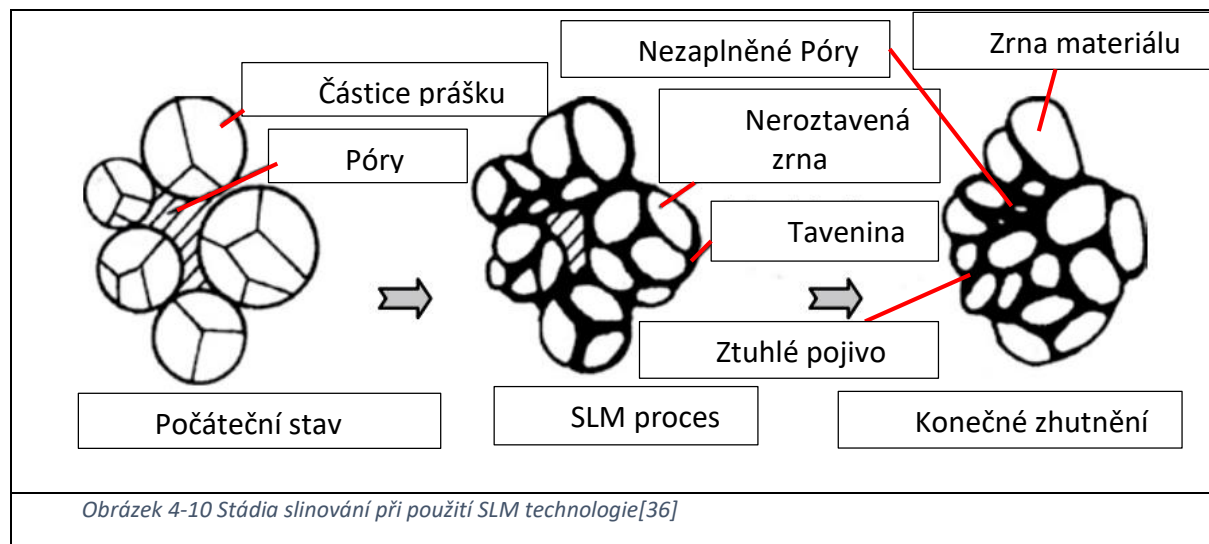
nečistotami. A to z důvodu, že tato kontaminace zvyšuje povrchové napětí a tím snižuje smáčecí schopnost roztaveného pojiva[23].

Po roztavení a ztuhnutí směsi prášku (metodou SLM) dochází ve velice krátkém časovém intervalu k opětovnému ztuhnutí pojiva, čímž je proces slinování ukončen[22].

Při roztavení a během tuhnutí dochází k tvorbě teplotních gradientů. Tvorba těchto gradientů je spojená se vznikem a změnami v působícím povrchovém napětí roztavené kapaliny respektive pojiva. Tyto změny poté vedou k tvorbě tepelně aktivovaného kapilárního toku, který je také znám jako Marangoniho proudění. Marangoniho proudění (efekt) má za následek snižování teplotního gradientu v roztavené oblasti přičemž se podílí na vzájemném promísení pojiva s pevnou fází a ovlivňuje hustotu budoucího výrobku. Hodnotu tohoto kapilárního toku je možné vyjádřit níže uvedenou rovnicí[23].

$$M_a = \frac{\left(\frac{dy}{dx}\right) \cdot \left(\frac{w}{\eta}\right)}{\left(\frac{\kappa}{w}\right)} = \frac{\left(\frac{dy}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dx}\right) \left(\frac{w}{\eta}\right)}{\left(\frac{\kappa}{w}\right)} \quad (18)$$

Tato rovnice vyjadřuje rychlost, s jakou může docházet ke snižování teplotního gradientu v roztavené oblasti konvencí nebo kondukcí[23].



Obrázek 4-10 Stádia slinování při použití SLM technologie[36]

Jak bylo uvedeno výše k tomu, aby došlo k tvorbě spojení mezi částicemi prášku, musí laser působit na směs prášku určitou energií. Hodnota této energie závisí na výkonu laseru, velikosti laserového spotu a čase, po který laser působí na částice směsi prášku. Objemová hustota energie, která je laserem vložena do objemu slinované směsi prášku je možné vyjádřit níže uvedenou rovnicí[22].

$$E_v = \frac{P_l}{v_s \cdot h_s \cdot l_z} \quad (19)$$

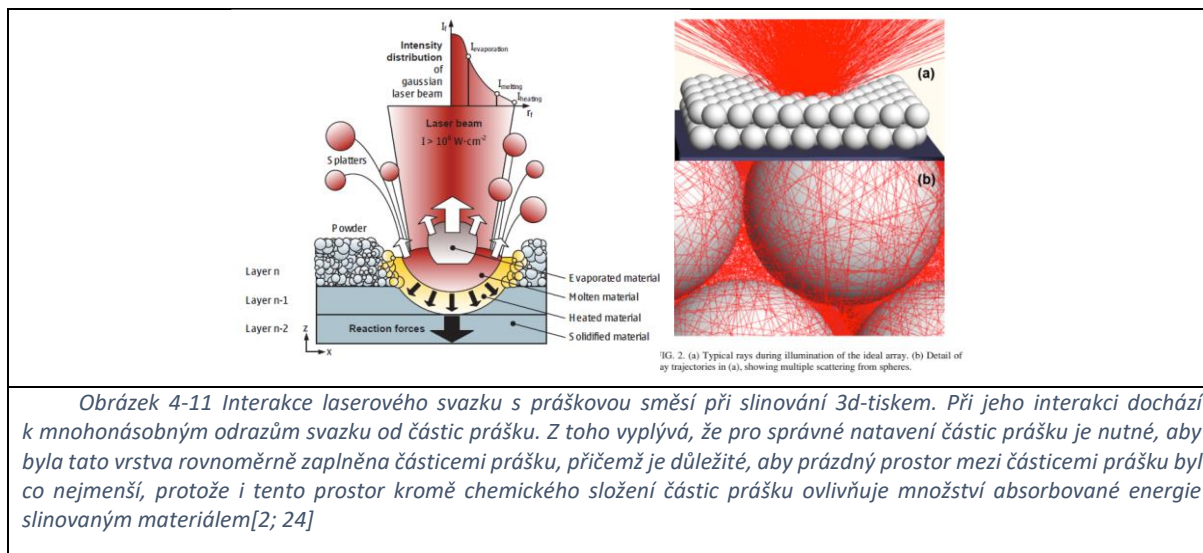
Kde P_l ... je výkon laseru; v_s ... je rychlost skenování laserového svazku; h_s ... rozestup mezi stopami laseru; l_z ... tloušťka vrstvy naneseného prášku

Tato energie musí být taková, aby bylo docíleno tzv. druhého stádia slinování, při kterém dochází k roztavení pojiva. Tuto energii lze vyjádřit níže uvedenou rovnicí[21].

$$E_m = (C_p \cdot \Delta T + c_1) \cdot \rho \cdot V \quad (20)$$

Kde: C_p ... je měrná tepelná kapacita; ΔT ... je potřebný nárůst teploty k roztavení částice prášku; c_1 ... je latentní teplo; ρ ... hustota částice prášku; V ... objem částice prášku.

Pokud tedy bude hustota E_v větší, než E_m , dojde k vytvoření potřebné kapalně fáze, avšak tato energie nesmí být příliš vysoká. Při příliš vysoké E_v by docházelo k výraznému vypařování roztaveného pojiva, které by způsobilo opětovný nárůst poréznosti výrobku. Jednotlivé zóny, které vznikají při interakci laseru s práškovou směsí, jsou zobrazeny na obrázku 4-11 níže.



Kromě výše uvedeného je konečná hustota výrobku dána stabilitou tavné lázně při procesu slinování. Tato stabilita je přímo závislá na hodnotě lineární hustoty energie, viz rovnice 21 níže[57].

$$E_L = \frac{P}{v} \quad (21)$$

Kde: P... je použitý výkon laseru, v... je rychlost pohybu laserového spotu

Při vysoké rychlosti pohybu laserového svazku dochází k redukci času, po který může laser interagovat s částicemi prášku. Díky tomu je potom podíl taveniny v systému WC-Co nižší a dochází k nárůstu poréznosti slinovaného výrobku. Z toho důvodu je výhodnější používat pro zpracování těchto materiálů nižší skenovací rychlosti. Při snížení skenovací rychlosti se prodlouží čas, po který může pojivo smáčet zrna karbidů a tak je i prodloužen čas po který je výrobek zhutňován. Snížení skenovací rychlosti, stejně jako zvýšení použitého výkonu laseru, vedou k nárůstu maximální teploty ve slinované linii prášku. Tato skutečnost může v případech, kdy by byl použitý výkon laseru příliš vysoký vést opět k nárůstu poréznosti výrobku z důvodu, že bude docházet k nadměrnému vypařování pojiva z objemu tavné lázně, která během tohoto procesu vzniká[3; 22].

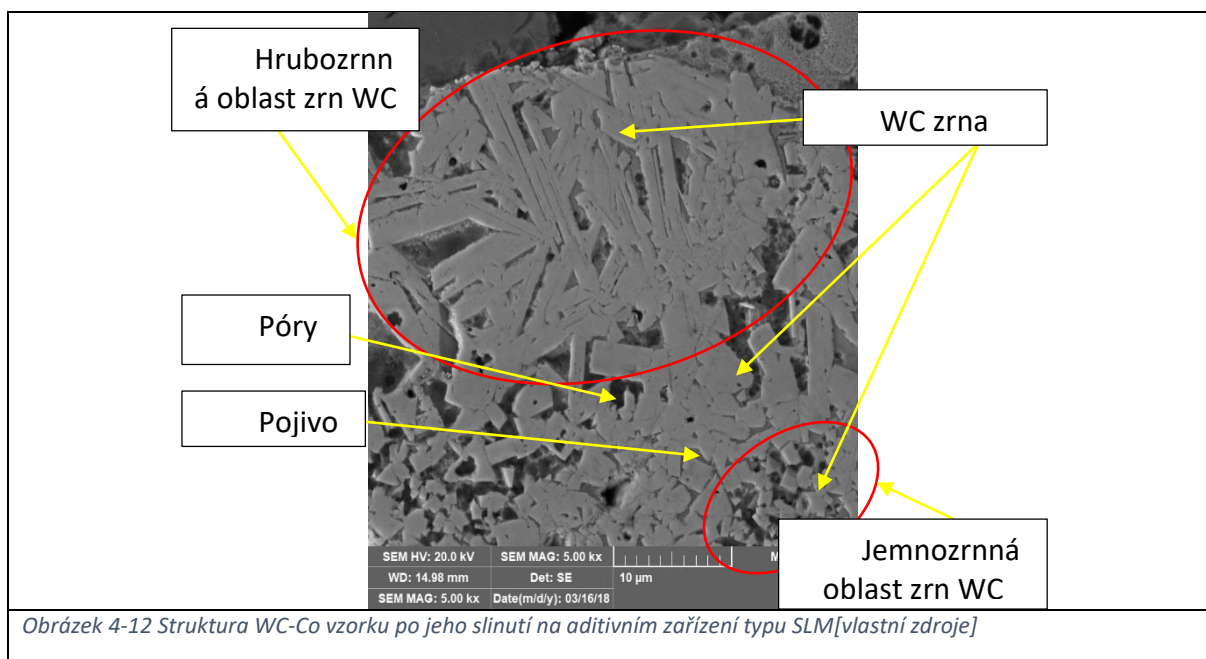
4.3.2 Struktura SK při použití technologie SLM

Z informacích ve výše uvedených kapitolách vyplývá, že jedním z problémů který je nutno řešit vhodnou volbou vstupních surovin a nastavením procesu zpracování směsí WC-Co je poréznost tištěných vzorků. Tuto skutečnost potvrzují publikované odborné články, které se zabývají právě zpracováním těchto karbidických práškových směsí. Problematiku poréznosti řešil například Wang a kol.(2002)[21], který použil směsný prášek WC-Co (9 % Co), pro výrobu tvarově jednoduchých vzorků, u kterých pozoroval a popisoval různé typy defektů a pórů. Někteří autoři se snažili snížit podíl pórů ve struktuře výtisků obdobně, jako to bylo v případě výroby prvních slinutých karbidů a to následnou infiltrací pórů vhodným kovem například bronzem (Kumar(2009))[26]. Toho lze ovšem využít pouze v případech, kdy je struktura

výrobku tvořena tzv. otevřenou porézností. V případě uzavřených pórů nelze tímto způsobem zajistit dodatečné zvýšení hustoty výtisku. Další zkoušenou variantou, jak snížit poréznost výrobku byla úprava práškové směsi WC-Co a to snížením obsahu WC fáze na takovou hodnotu, aby ve výrobcích nedocházelo k tvorbě trhlin, které ve výtiscích mohli vznikat například z důvodu různé tepelné roztažnosti různých strukturních fází anebo z důvodu tvorby zbytkových tepelných napětí. Touto problematikou se zabýval například Khmyrov(2016), který se se svým týmem zabýval vývojem trhlin v případech, kdy výrobek obsahuje vysoký podíl pojiva 50-75 % kdy při vyšším podílu pojiva 75 % nedocházelo k jejich tvorbě[27]. Nicméně výrobky s takto vysokým podílem pojiva nejsou běžně komerčně využívány, což ztěžuje aplikaci tohoto výstupu. Kromě zvýšení podílu pojiva se vědecké práce zabývaly aplikací přídavného pojiva, například mědi (Gu a kolektiv (2006)). Přidání mědi mělo za cíl zvýšit zabíhavost pojiva Co a tak zvýšit hustotu vyráběného dílu. Problematickou je v tomto případě, že výrobek nedosahuje takových mechanických vlastností, pevnosti v tlaku nebo tvrdosti jako v případě použití pojiva Co nebo Ni. Kromě přidávání pomocných pojiv je v literatuře [29], zmiňováno použití alternativních typů pojiva na bázi niklu. Díky tomu se podařilo získat výrobky o vysoké hustotě (až 96%). Nicméně v práci není uveden podíl WC fáze, což znemožňuje ověřit vhodnost této úpravy pro průmyslovou aplikaci.

Kromě vzniku a popisu poréznosti a její eliminací se nejnovější odborné články, zabývají vznikem éta fáze v systému WC-Co a růstem zrn WC. Například Domashenkov a kol. (2017), uvádějí, že při zpracování nano-kompozitního prášku WC-Co dochází díky difúzi uhlíku a wolframu k přeměně pojiva do podoby tzv. éta fáze, která zhoršuje zejména lomovou houževnatost SK[36].

Na základě provedené literární rešerše bylo možné sestavit experimentální program této práce. Tento experimentální program, který bude popsán v dalších kapitolách, se zabývá vlivem kvality vstupních surovin práškových směsí WC-Co na vývoj vlastností a struktur výtisků při změnách parametrů jejich zpracování. Níže viz obr. 4-13, je uvedena ukázka struktury výtisku ze směsi WC-Co, která ukazuje defekty a změny struktury, prezentované ve výše uvedených odborných článcích, ke kterým dochází na základě dějů popsaných v předchozích kapitolách.



5 experimentální program

Rešeršní část této práce se zabývala problematikou výroby práškových směsí WC-Co jejich následným zpracováním- slinováním. Způsob výroby práškové směsi WC-Co do značné míry ovlivňuje její následnou zpracovatelnost.

Na základě požadavků na práškové směsi používané v procesu aditivního zpracování materiálu technologií SLM, budou pro experimentální program této práce vybrány tři různé typy práškových směsí WC-Co. Cílem navrhovaného experimentálního programu potom bude ověřit jejich aplikovatelnost pro aditivní technologii SLM. Prvním krokem experimentálního programu bude analýza práškových směsí WC-Co se zaměřením na hodnocení jejich technologických vlastností s ohledem na požadavky vybrané aditivní technologie. Kromě technologických vlastností práškových směsí bude provedena metalografická analýza a analýza jejich fázového složení. Cílem těchto analýz bude určit strukturní složení prášků před jejich zpracováním. Metalografická analýza na částicích prášku bude provedena ve dvou oblastech a to na povrchu částic prášku a na jejich příčném metalografickém výbrusu.

Po analýze vstupních surovin (práškových směsí) bude přistoupeno k výrobě prototypových vzorků na aditivním zařízení typu SLM a to ve spolupráci s technickou univerzitou v Liberci. Parametry zpracování práškových směsí budou vycházet z citované odborné literatury, ze zaznamenaného chování práškových směsí během tisku a ze zjištěných technologických vlastností práškových směsí.

Po výrobě prototypových vzorků bude provedena jejich metalografická analýza, analýza fázového složení a hodnocení jejich mechanických vlastností a to zkouškami tvrdosti, pevnosti v tlaku a Impact testu.

Na základě zjištěných vlastností u práškových směsí a strukturních změn vyvolaných, u prototypových vzorků, během jejich zpracování bude možné určit, jakým způsobem ovlivňuje kvalita vstupních surovin a parametry použité k jejich zpracování konečnou kvalitu výsledného produktu. V tomto případě prototypového vzorku.

5.1.1 Použité experimentální materiály

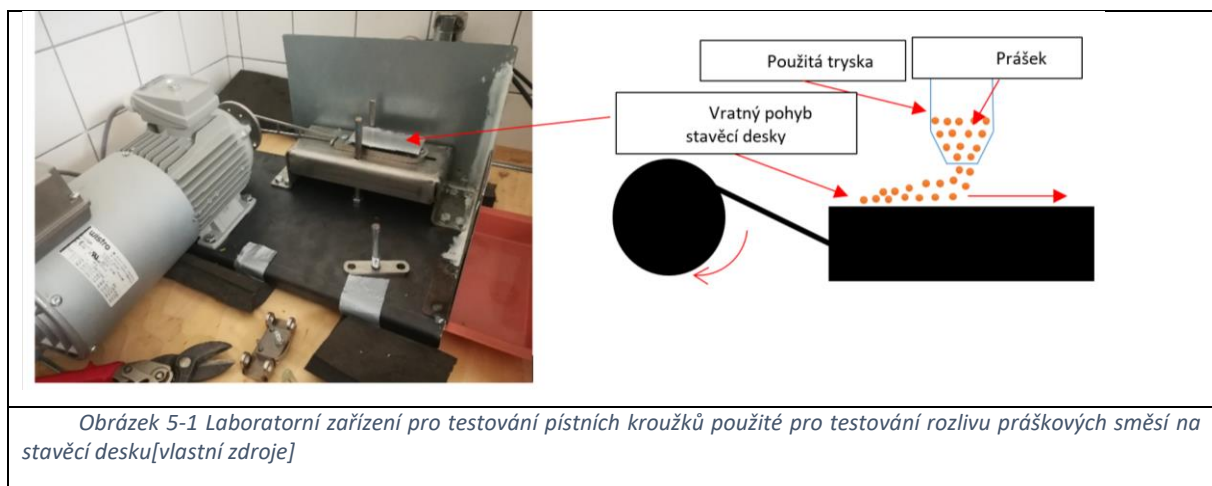
Jako experimentální materiály byly vytipovány tři různé práškové směsi WC-Co. První analyzovaná prášková směs s označením CTE50DF od společnosti Ceratizit GmbH, byla směs odebraná z atritoru před tím, než do ní bylo přidáno sekundární anorganické pojivo nebo než u ní bylo provedeno sušení respektive granulace. Tato prášková směs obsahovala vyšší podíl pojiva oproti druhým dvěma analyzovaným směsím. Tyto dvě práškové směsi se lišily také tím, že u nich bylo provedeno různým způsobem sušení a granulace. Díky tomu měly tyto směsi dodané společností GTP Bruntál s.r.o rozdílné technologické vlastnosti, avšak z pohledu jejich chemického složení byly totožné. Tyto dvě práškové směsi nesou označení SD251 a AW701.

5.1.2 Experimentální zařízení a metody

K analýze vstupních surovin bude primárně použito vybavení katedry KMM a dalších vědecko-výzkumných pracovišť zapojených do řešení této disertační práce. Analýza vybraných práškových směsí proběhne za pomoci níže uvedeného vybavení a metod:

- Optický mikroskop ZeissObserver Z1m, software AXIO-VISION

- Elektronový skenovací mikroskop PHILIPS 30ESEM s možností analýzy chemického složení práškových směsí pomocí EDX analýzy
- Laserový analyzátor velikosti částic prášku HORIBA LA960
- RTG difrakce metodou Bragg-Brentáno s použitím rentgenova záření CuK α
- Zařízení pro analyzování opotřebení pístních kroužků. Toto zařízení bylo upraveno, pro analýzu rozsypu prášku na stavěcí desku aditivního zařízení, viz obr. 5-1
- Metalografické váhy RADWAG a laboratorní nádoby pro analýzu sypané hustoty a sedimentace práškových směsí
- Střásačka, pro analýzu setřepné hustoty prášku
- Zařízení pro síťovou analýzu distribuce velikosti částic práškových směsí
- Pec pro sušení negativů
- Lis pro přípravu metalografických vzorků Citopress 10
- Poloautomatická metalografická bruska Tegramin 25



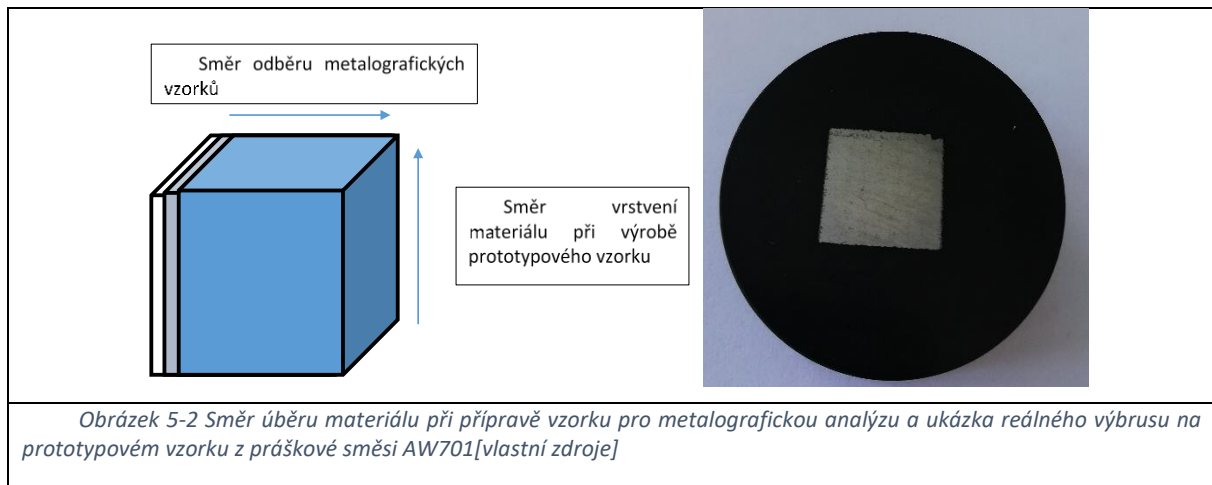
Zpracování práškových směsí do podoby prototypových vzorků proběhne za pomoci níže uvedeného vybavení:

- Tiskárna pro zpracování kovových prášků SLM280 TU Liberec. Pro stavbu prototypových vzorků bude zvolena menší velikost platformy a to z důvodu možnosti redukce tisknutelného prostoru. Díky tomu bude možné snížit potřebné množství materiálu pro tisk prototypů. Jako prototypové vzorky budou vyrobeny krychle o hraně 10x10x10 milimetrů.

Analýza vytvořených prototypových vzorků proběhne s pomocí níže uvedeného vybavení a metod:

- Optický mikroskop Zeiss Observer Z1m, software AXIO-VISION
- Optický mikroskop Nikon, software NIS-ELEMENTS
- Elektronový skenovací mikroskop PHILIPS 30ESEM s možností analýzy chemického složení prototypových vzorků pomocí EDX analýzy
- Elektronový skenovací mikroskop TESCAN-VECTRA, EBSD, BSE, SE analýzy
- RTG difrakce metodou Bragg-Brentáno s použitím rentgenova záření CuK α
- Lis pro přípravu metalografických vzorků Citopress-10
- Poloautomatická metalografická bruska Tegramin-25

Metalografická analýza bude provedena na příčném metalografickém výbrusu vybraných prototypových vzorků, viz obr. 5-2 níže.



V rámci přípravy metalografických výbrusů prototypových vzorků, byl pro vzorky s vysokou porezitou a křehkostí, odladěn níže uvedený postup jejich přípravy. Tento postup byl odladěn na poloautomatické brusce Tegramin-25.

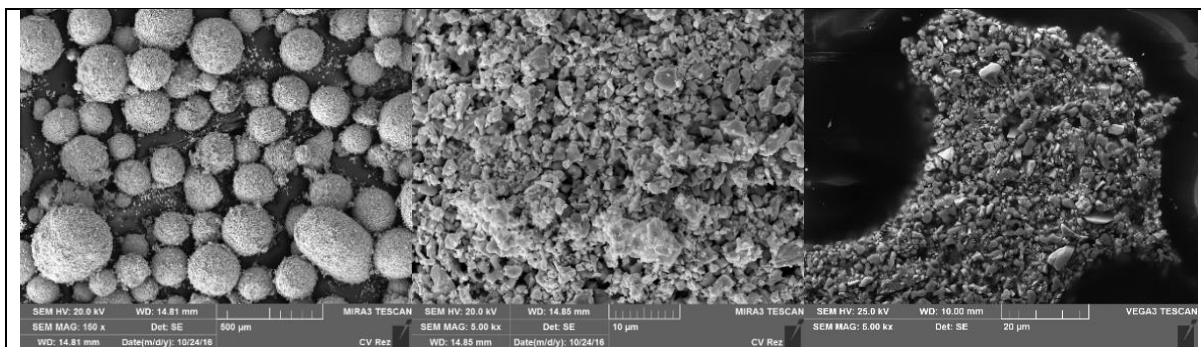
- Hrubé broušení na SiC fóliích, po dobu 2-5 minut, v závislosti na stavu připravované plochy, přítlak 20 N. Nedoporučuje se použití kotoučů s pevnou vazbou abraziva, dochází k vydrolování substrátu vzorků a rychlé degradaci brusného kotouče. Lubrikant voda
- Jemné broušení, kotouče Allegro, doba broušení 2-5 minut. V závislosti na stavu připravované plochy, bylo někdy nutné tuto dobu prodloužit až na 30 minut. Přítlak 15 N. Lubrikant diamantová suspenze 9 μm
- Leštění kotouče Pan nebo Sat. Doba leštění 2-5 minut, použité diamantové suspenze 1-3 μm . Volba suspenze se odvíjela od analýzy použité k hodnocení povrchu prototypového vzorku

Vytvořené metalografické vzorky budou hodnoceny ve stavu neleptaném a ve stavu po vyvolání struktury chemickým leptáním. V neleptaném stavu bude na připravených metalografických výbrusech provedeno hodnocení poréznosti prototypů, tj. bude hodnocena velikost, tvar a rozložení pórů ve struktuře vzorků. Vybrané vzorky budou v tomto stavu vybrány pro RTG difrakční analýzu, analýzu chemického složení a analýzu mechanických vlastností.

Po analýze vzorků v neleptaném stavu bude provedeno u metalografických výbrusů vyvolání struktury vzorků. Struktura vzorků bude vyvolána u vzorků chemickým leptáním jejich povrchu. Leptání bude provedeno podle normy ASTM B657. Po vyvolání struktury vzorků bude provedeno hodnocení podílu vyskytujících se strukturních fází, jejich rozložení a dosažených objemových změn.

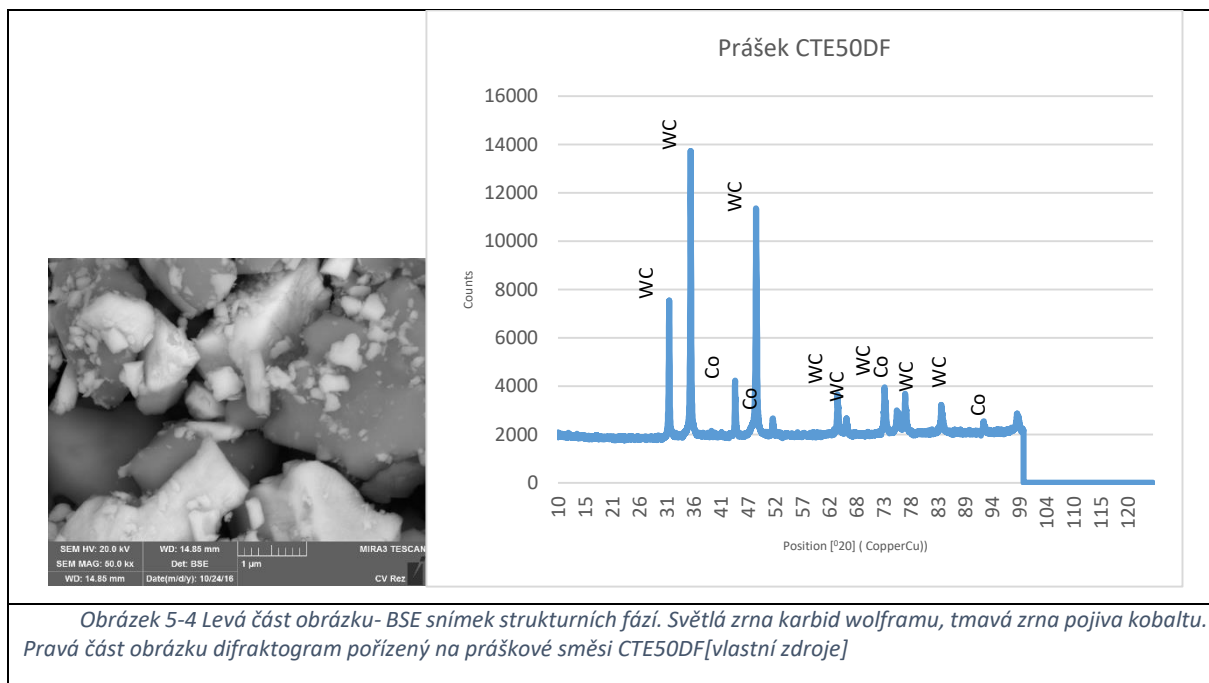
5.2 Prášková směs CTE50DF

Z dodaného objemového množství prášku byla jeho část odebrána pro metalografickou analýzu. Ta se skládala z rozboru stavu povrchu granulátu a jeho objemu pomocí příčného metalografického výbrusu. Tyto rozборы byly doplněny o analýzu chemického složení EDX a analýzu fázového složení pomocí RTG difrakce. Stav povrchu granulátu a jeho příčný metalografický výbrus je zachycen níže, viz obr. 5-3.



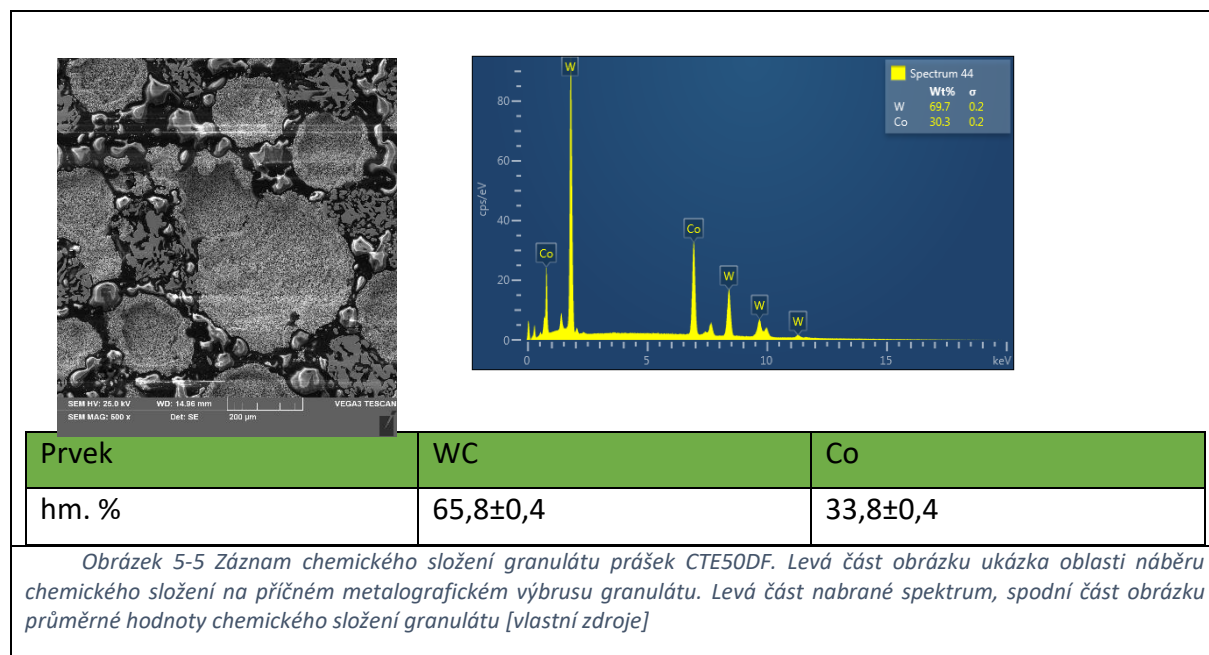
Obrázek 5-3 Granulát prášek CTE50DF. Levá část obrázku tvar částic prášku, střed obrázku, detail struktury povrchu granulátu, pravá část obrázku střed granulátu zachycený na příčném metalografickém výbrusu [vlastní zdroje]

Z výše uvedeného obrázku 5-2 je patrné, že granulát prášku je tvořen částicemi, které jsou vzájemně vázány pouze za pomoci působení adhezivních Van-der Waalsových sil. Provedená BSE analýza na povrchu částic prášku prokázala přítomnost dvou strukturních fází karbidu wolframu WC a pojiva Co, viz obr. 5-4. Tato skutečnost byla dále potvrzena za pomoci RTG difrakce, viz obr. 5-4.

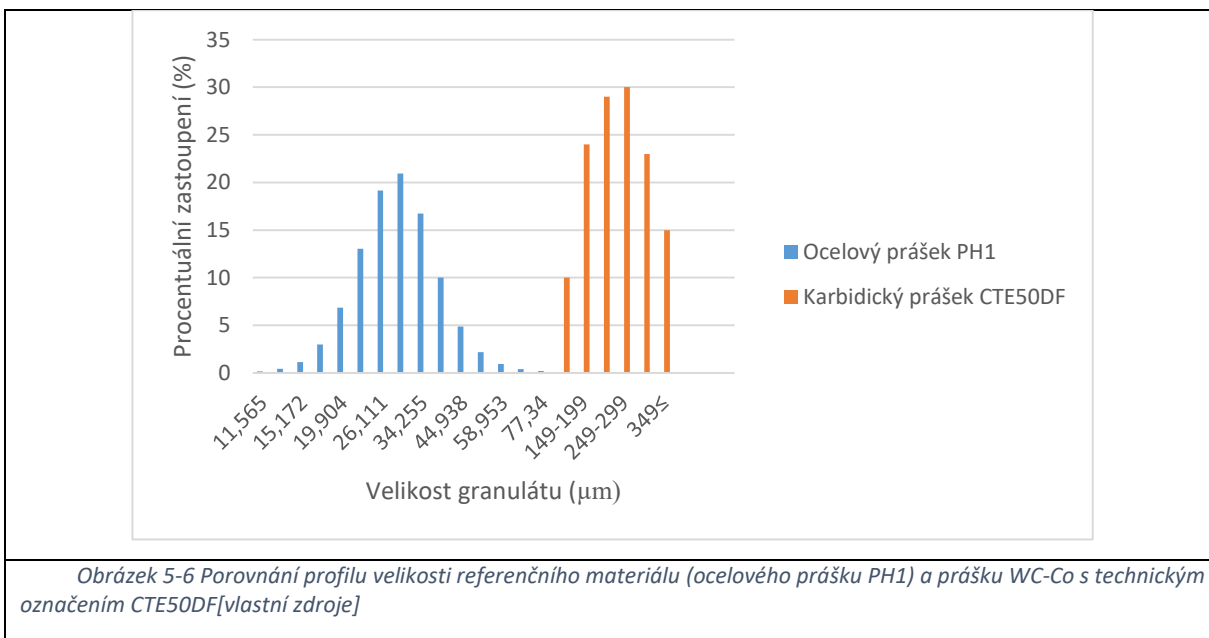


Obrázek 5-4 Levá část obrázku- BSE snímek strukturních fází. Světlá zrna karbid wolframu, tmavá zrna pojiva kobaltu. Pravá část obrázku difraktogram pořízený na práškové směsi CTE50DF [vlastní zdroje]

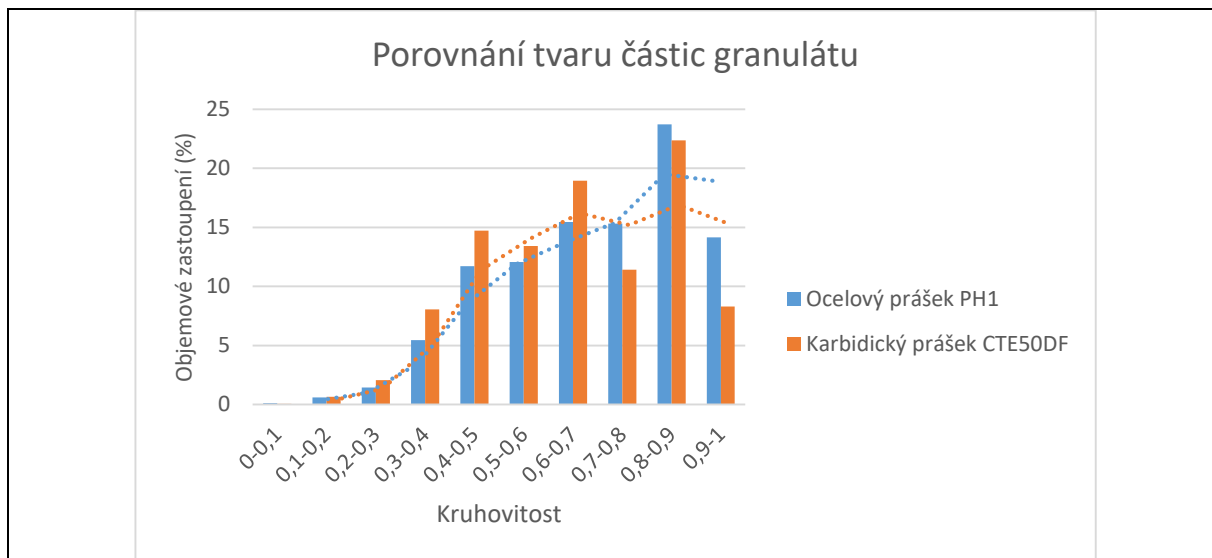
Chemické složení granulátu bylo stanoveno za pomoci EDX analýzy. Tato analýza byla provedena na povrchu částic prášku a na jejich příčném metalografickém výbrusu, viz obr. 5-5.



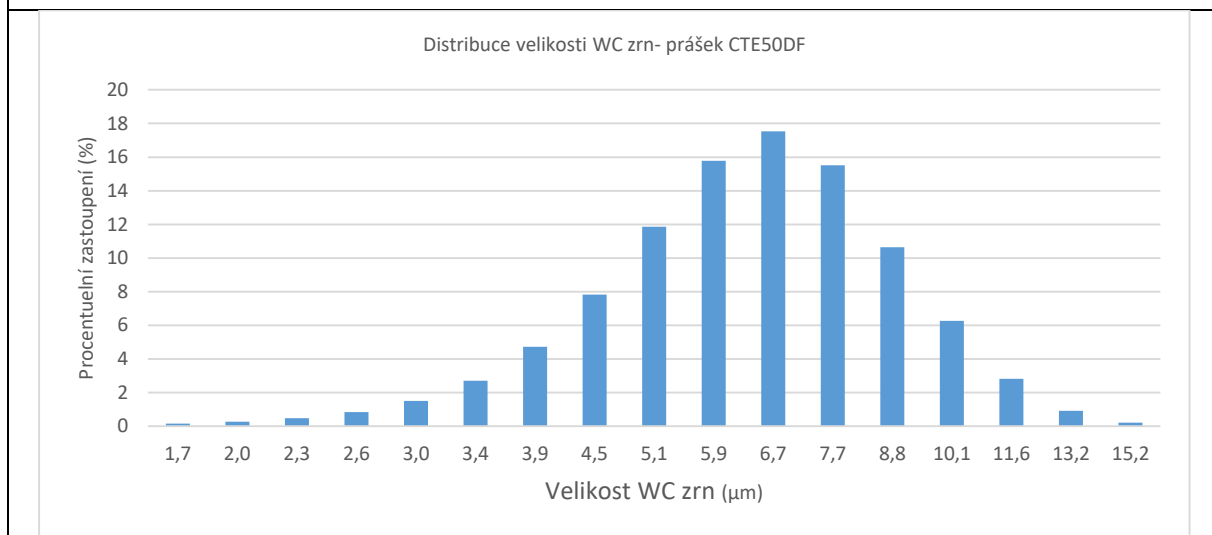
Součástí metalografické analýzy bylo stanovení profilu velikosti granulátu, viz obr. 5-6. Velikost granulátu byla stanovena na základě proměření velikosti částic granulátu na pořízených metalografických snímcích a to u každé granule ve dvou na sebe kolmých směrech. Výsledné hodnoty byly porovnány s velikostí granulí vzorku ocelového prášku, který byl pro tento experiment vybrán jako prášek komparační.



Z grafu výše je zřejmé, že profil velikosti granulátu WC-Co, je hrubší oproti standardně používanému materiálu. Tento fakt je spojen s aktivací dříve zmíněných Van-der Waalsových sil mezi submikroskopickými zrny karbidu wolframu a pojiva Co. K jejich aktivaci došlo díky jejich vzájemnému kontaktu a pohybu. Kromě velikosti granulátu byl stanoven profil, respektive kruhovitosť granulátu a počáteční velikost zrna karbidu WC, viz obr. 5-7 a 5-8.



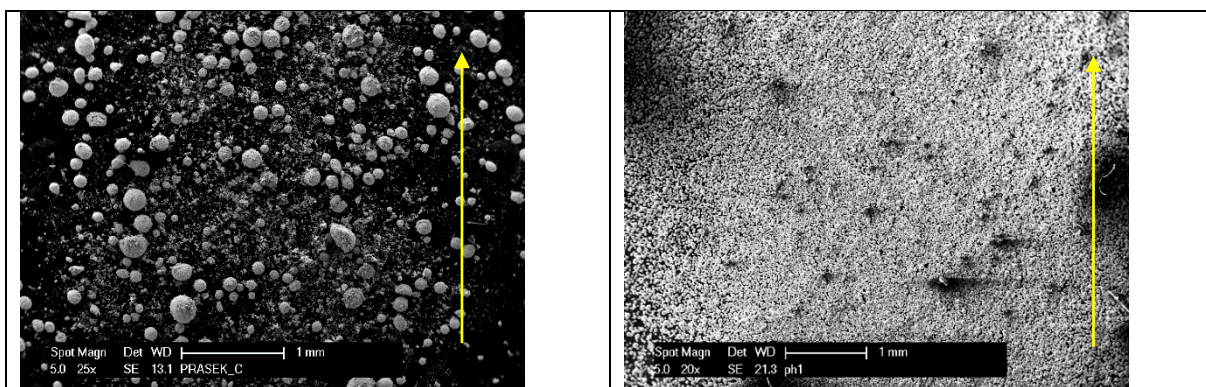
Obrázek 5-7 Porovnání kruhovitosti částic granulátu referenčního materiálu a karbidického prášku CTE50DF [vlastní zdroje]



Obrázek 5-8 Grafické znázornění podílu velikostí zrna. Průměrná velikost zrna WC 3,4±3,16 [vlastní zdroje]

Z grafu 5-7 výše, je patrné, že profil tvaru částic granulátu je podobný jako u referenčního materiálu. Druhá část odebraného vzorku, který nebyl použit na metalografickou analýzu, a analýzu fázového složení byla použita na technologické zkoušky, které měly za cíl ověřit chování prášku při jeho dávkování na stavěcí desku aditivního zařízení a jeho schopnost tvorby rovnoměrné vrstvy bez necelistvostí. Za tímto účelem byl proveden test sypané a setřepné hustoty, tekutosti a rozlivu (rozsypu). Měření sypané hustoty a tekutosti vycházelo z technické normy ČSN EN ISO 4490. Výsledné hodnoty provedených technologických zkoušek byly opět porovnány s hodnotami zjištěnými u referenčního ocelového prášku PH1, viz tabulka 5-1 a obrázek 5-8.

Typ prášku	CTE50DF	PH1
Tekutost (s/200g)	5,2±0,2	3,7±0,1
Sypná hustota (g/cm ³)	2,7±0,4	4,2±0,6
Setřepná hustota (g/cm ³)	2,8±0,4	4,6±0,7
Průměrná šířka rozsypu (mm)	2,7±0,2	3,5±0,5
Tabulka 5-1 Výsledky provedených experimentálních měření sypné hustoty, setřepné hustoty a tekutosti testovaných práškových směsí [vlastní zdroje]		



Obrázek 5-9 Porovnání distribuce prášku na stavěcí desku při testu rozsypu prášku. Prášek byl sypán skrz štěrbinu 1x1 mm z výšky cca 1mm na pohybující se desku. Levá část obrázku distribuce prášku CTE50DF, pravá část obrázku distribuce referenčního ocelového prášku PH1 [vlastní zdroje]

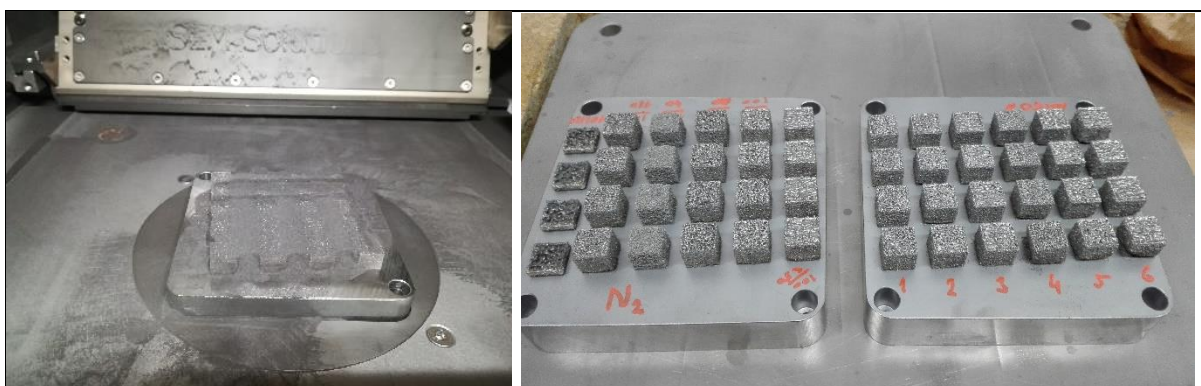
Z obrázku 5-9 výše, je patrné, že nanesená vrstva prášku není oproti referenčnímu materiálu rovnoměrná a celistvá. Z toho důvodu bylo při výrobě prototypových vzorků z této směsi nutné upravit recouter, tak aby bylo možné vytvořit rovnoměrnější vrstvu prášku. Z toho důvodu z něj byly vyjmuty redukční členy, které zmenšují oblast, z které je prášek dávkován na stavěcí platformu. Kromě toho byla zvolena vyšší tloušťka nanášené vrstvy prášku a to z obvyklých 40 mikrometrů, která byla poté použita u ostatních prášků, na 100 mikrometrů. Další parametry zpracování této směsi prášku byly zvoleny následovně, viz tabulka 5-2.

Prášková směs typ CTE50DF			
Výkon laseru P (W)	40-360	Krok (W)	80
Skenovací rychlost (mm/s)	10-300	Tloušťka vrstvy prášku (μm)	100
Inertní atmosféra	Argon/N ₂	Velikost laserového spotu (mm)	0,12
Rozestup mezi vektory laseru (mm)	0,12	Skládání vektorů laseru	Lineární
Potočení vektorů pohybu laseru v nově nanesené vrstvě			+90 ⁰
Tabulka 5-2 Parametry nastavení aditivního zařízení typu SLM pro zpracování práškové směsi CTE50DF [vlastní zdroje]			

Pod výše uvedenými parametry byly vyrobeny prototypové vzorky, u kterých byla provedena metalografická analýza a analýza jejich fázového složení, jejímž úkolem bylo:

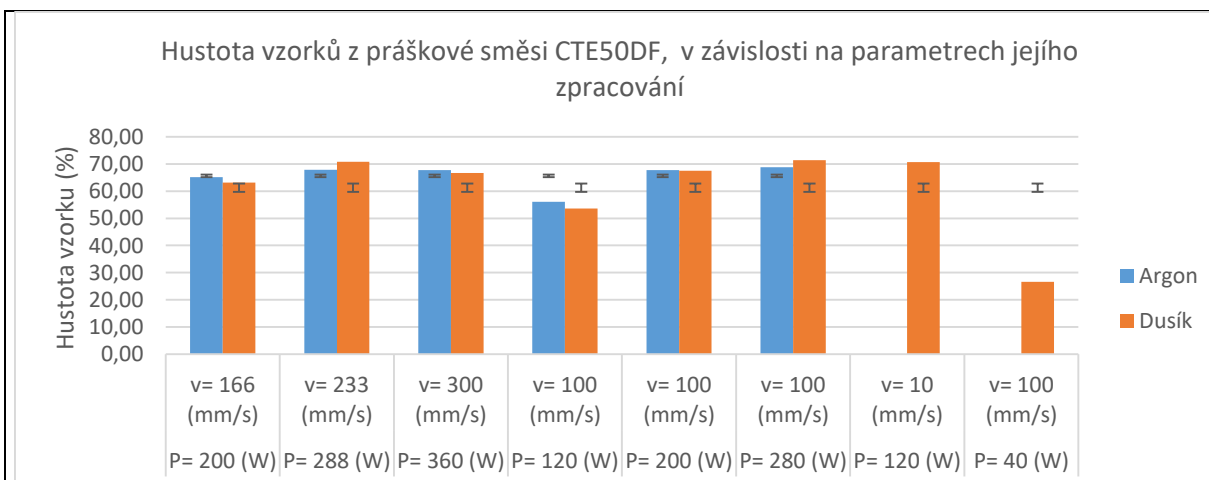
- Stanovit vliv parametrů zpracování práškové směsi na vývoj porézности, tj. objem pórů, typ pórů a jejich tvar ve struktuře vytvořených prototypových vzorků.
- Stanovit vliv parametrů zpracování práškové směsi na změny v chemickém a strukturním složení vytvořených prototypových vzorků.
- Stanovit vliv parametrů zpracování práškové směsi na vývoj mechanických vlastností vytvořených prototypových vzorků.

Po očištění a vyjmutí prototypových vzorků z aditivního zařízení bylo zjevné, že jak při jejich výrobě v atmosféře dusíku, tak v atmosféře argonu byly vzorky výrazně porézní, viz obr. 5-10. Vysoká poréznost vzorků byla pravděpodobně ovlivněna velikostní frakcí granulátu použitého prášku.



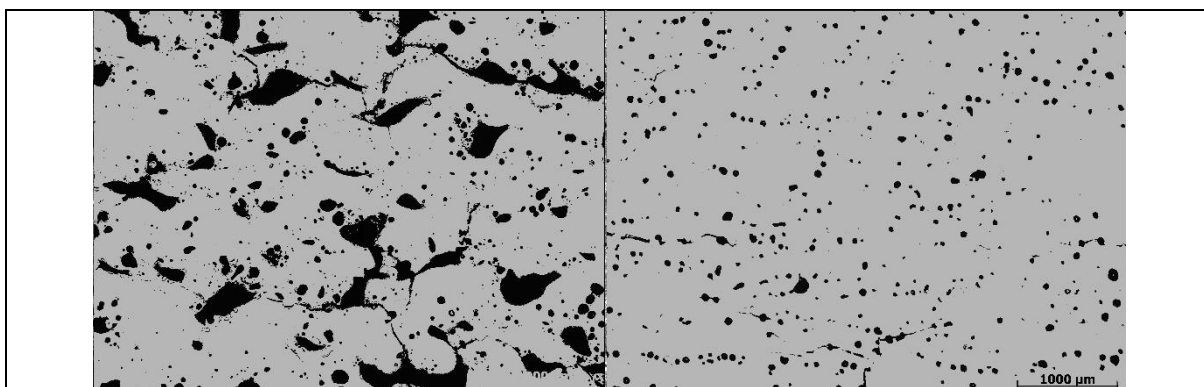
Obrázek 5-10 Levá část obrázku ukazuje vzorky v prostoru 3D tiskárny před jejich očištěním a vyjmutím z prostoru tisku. Pravá část obrázku ukazuje stav povrchu prototypových vzorků tištěných ve dvou typech ochranných atmosfér argonu a dusíku. [vlastní zdroje]

U prototypových vzorků byla nejprve změřena jejich hustota. Hustota vzorků byla vypočtena na základě jejich proměření a přesného převážení za pomoci metalografických vah Rad-Wag. Výsledné hodnoty jejich hustoty jsou shrnuty níže, viz obr. 5-11.

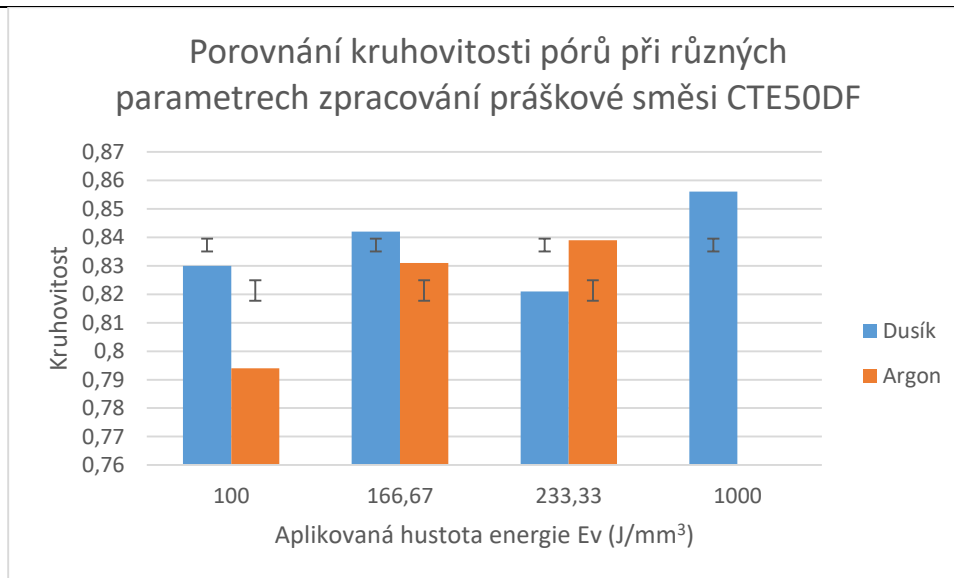


Obrázek 5-11 Porovnání hustoty vzorků tištěných ve dvou typech ochranných atmosfér a to atmosféře dusíku a atmosféře argonu. [vlastní zdroje]

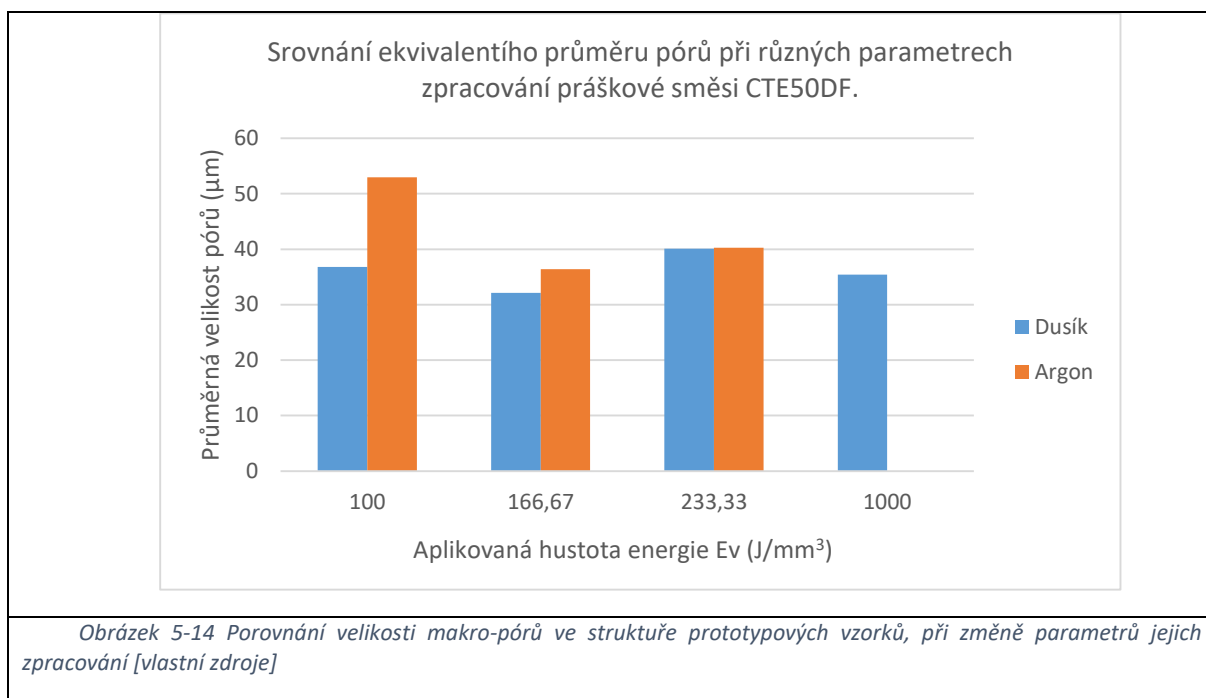
Z grafu výše, viz obr. 5-11, je patrné, jakým způsobem ovlivňuje použitý výkon laseru a rychlost pohybu jeho spotu výslednou objemovou hustotu prototypových vzorků. Při použití nízkého výkonu laseru 40 W mají vzorky nízkou hustotu, která se pohybuje okolo 25 %. Oproti tomu při zvýšení výkonu laseru nebo při snížení rychlosti pohybu spotu dochází k nárůstu hustoty prototypových vzorků a to až na hodnotu, která se pohybuje okolo 70 %. Ke zvýšení hustoty vzorků dochází díky nárůstu spojení mezi částicemi prášku, kdy u vzorků s použitým nízkým výkonem laseru bylo toto spojení pouze bodové z důvodu výrazně omezené oblasti, v které docházelo k tvorbě kapalně fáze. Při vyšších energiích docházelo ke zvětšení těchto oblastí a k postupnému nárůstu počtu spojení mezi částicemi prášku. Tato skutečnost se projevila na tvaru makro-pórů a jejich počtu, viz obr. 5-12 až 5-14.



Obrázek 5-12 Porovnání tvaru makro-pórů ve struktuře prototypových vzorků tištěných při použití různého výkonu laseru. Levá část obrázku použitý výkon $P=120$ W, Pravá část obrázku použitý výkon $P=280$ W. Ostatní parametry byly zachovány konstantní. [vlastní zdroje]



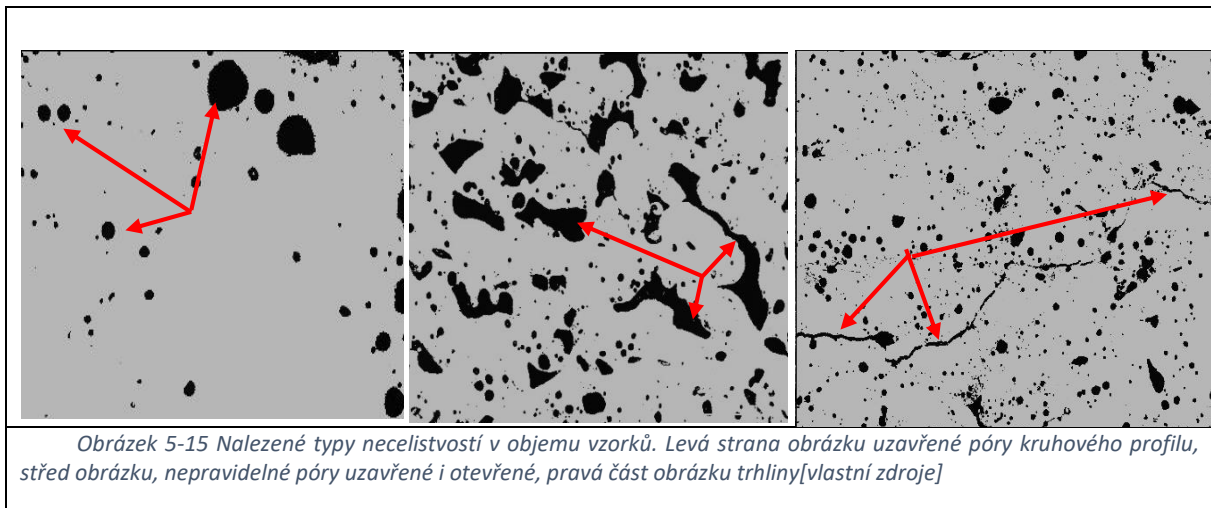
Obrázek 5-13 Porovnání tvaru makro-pórů ve struktuře prototypových vzorků, při změně parametrů jejich zpracování [vlastní zdroje]



Z grafu, viz obr. 5-13 a 5-14 je patrný trend, vývoje pórů, kdy při zvyšování hodnoty aplikované energie dochází k nárůstu počtu spojení mezi částicemi prášku a tvorbě kruhovitých pórů s menší velikostí oproti prototypovým vzorkům, které byly vyrobeny, při nižších hodnotách aplikované E_v . Výjimku z tohoto trendu tvoří prototypové vzorky tištěné v atmosféře dusíku při aplikované energii $233,33 J/mm^3$. Tato skutečnost byla pravděpodobně způsobena špatným dávkováním prášku a vytvářením nerovnoměrné vrstvy prášku v oblasti, v které tyto vzorky vznikaly. Kromě toho byl objem a množství pórů ve struktuře vzorků ovlivněn zbytkovou vlhkostí práškové směsi, růstem zrn WC a množstvím vypařovaného pojiva Co.

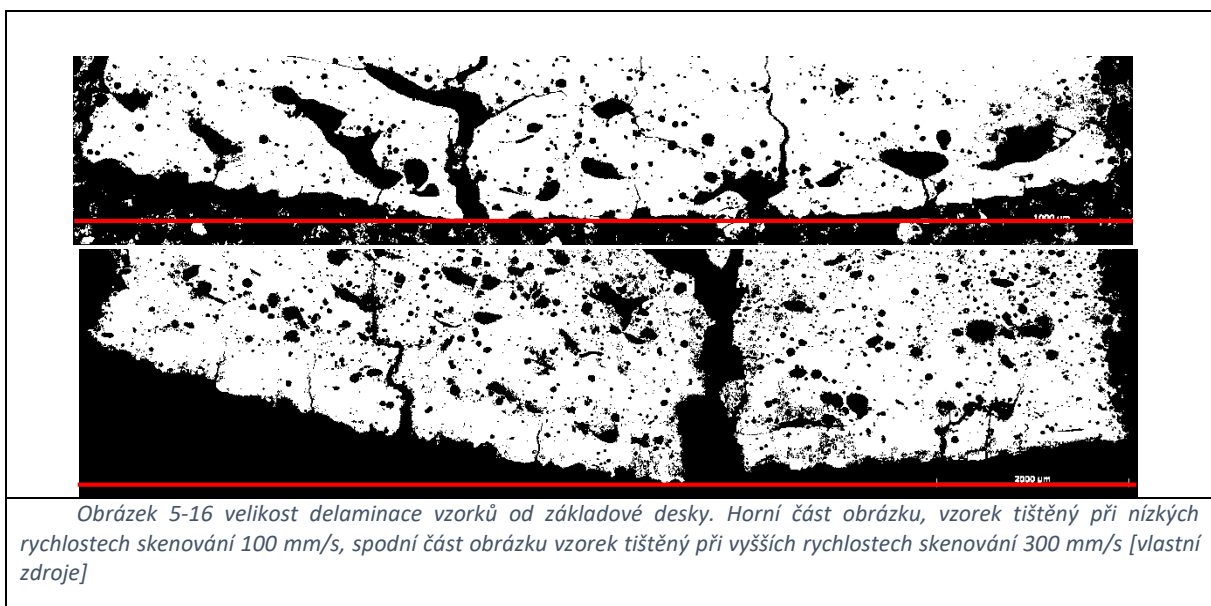
Typy analyzovaných pórů bylo možné rozdělit do třech skupin a to na póry uzavřené kruhového typu, póry nepravidelného tvaru a trhliny. Tyto nečelistvosti struktury vznikají z různých důvodů. Možné příčiny jejich vzniku jsou shrnuty níže:

Póry kruhovitěho tvaru různé velikosti, viz obr. 5-15. Tyto póry mohou vzniknout z několika důvodů. Zaprvé k jejich vzniku může dojít působením zbytkové vlhkosti. Při jejím vypařování dochází k jejímu uzavření roztaveným pojivem. Uzavřený plyn potom vyvozuje vnitřní tlak na tuhnoucí taveninu, čímž brání vyplnění oblasti roztaveným pojivem a tím brání dalšímu zhutnění výrobku. Kromě zbytkové vlhkosti mohou podobně působit páry vznikající při vypařování pojiva v oblastech, kde dojde k překročení jeho výparné teploty. Posledním důvodem, který může hrát roli, je typ použité ochranné atmosféry.

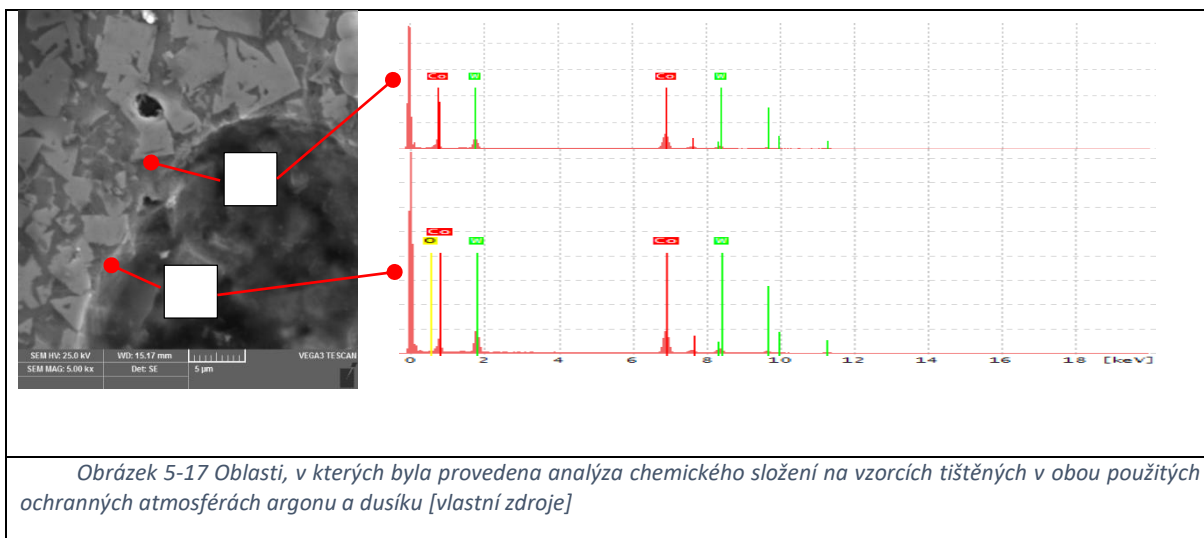


Druhým typem detekované porézности byly póry nepravidelného tvaru, viz obr. 5-15. Tento typ pórů se mohl vyskytovat ve dvou typech a to jako pór uzavřený nebo pór otevřený. Jeho vznik je spojen se špatně nastavenými parametry zpracování práškové směsi. Protože v tomto případě dochází pouze k částečnému spojení mezi částicemi prášku ve formě tzv. krčků. Velikost těchto krčků je závislá na stabilitě procesu zpracování práškové směsi. Při použití vyšších výkonů a nižších skenovacích rychlostí byla oblast slnutí mezi částicemi prášku větší, což vedlo postupně k eliminaci tohoto typu porézности. Vznik těchto pórů je dále závislý na vlastnostech práškové směsi, kdy její zhoršená tekutost a rozlévatelnost ovlivňuje rovnoměrnost nanášené vrstvy prášku a tím umožňuje snadnější vznik těchto pórů.

Třetím typem necelistvosti byly trhliny různé velikosti, viz obr. 5-15. Tento typ defektů byl pozorován zejména u stavěcí desky, kde docházelo k delaminaci prototypových vzorků viz obr. 5-16. Vznik těchto trhlin je spojen s různou tepelnou roztažností materiálu stavěcí desky a vrstveného materiálu. Kromě toho intenzita delaminace byla závislá na parametrech zpracování práškové směsi, kdy při použití vyšších skenovacích rychlostí docházelo k vytváření vyšších teplotních gradientů, které vedly k tvorbě vysokých zbytkových napětí, která se projevila objemovými změnami prototypových vzorků a vznikem trhlin procházejících od základové desky do objemu prototypových vzorků.

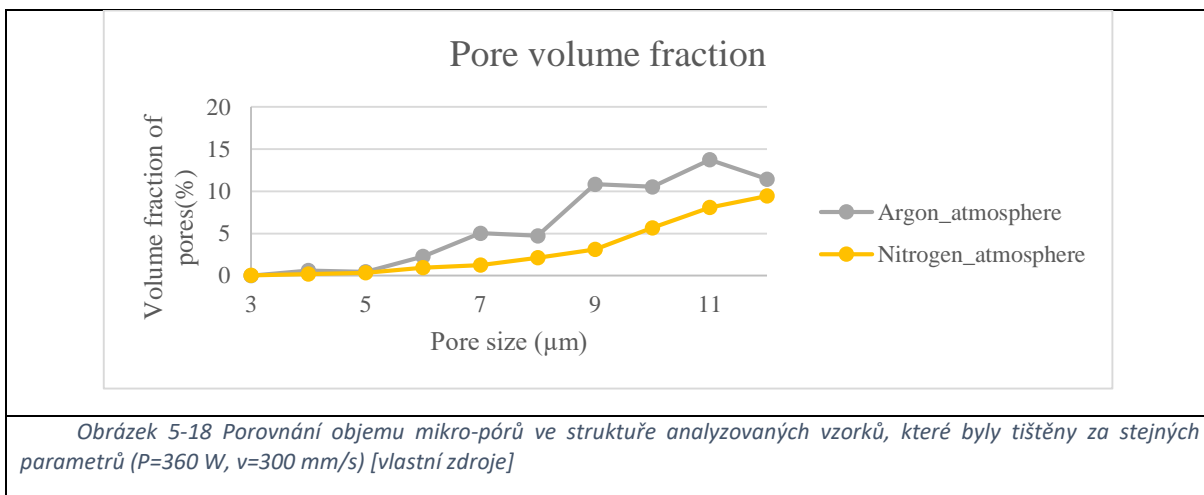


Metalografická analýza porézности prototypových vzorků byla doplněna o analýzu jejich chemického složení. Tato analýza byla provedena na povrchu pórů a v oblasti mimo pór, viz obr. 5-17. Analýzou chemického složení bylo zjištěno, že na povrchu pórů je přítomen kyslík, který nebyl detekován v jiných oblastech prototypového vzorku. Z toho důvodu, lze usuzovat, že při vytváření porézности hrála v případě této směsi prášku roli její zbytková vlhkost a to jak v případě vzorků tištěných v atmosféře dusíku tak v atmosféře argonu.



Obrázek 5-17 Oblasti, v kterých byla provedena analýza chemického složení na vzorcích tištěných v obou použitých ochranných atmosférách argonu a dusíku [vlastní zdroje]

Vliv ochranné atmosféry na vývoj porézности byl studován analýzou podílu mikro-pórů v objemu prototypových vzorků, viz obr. 5-18.



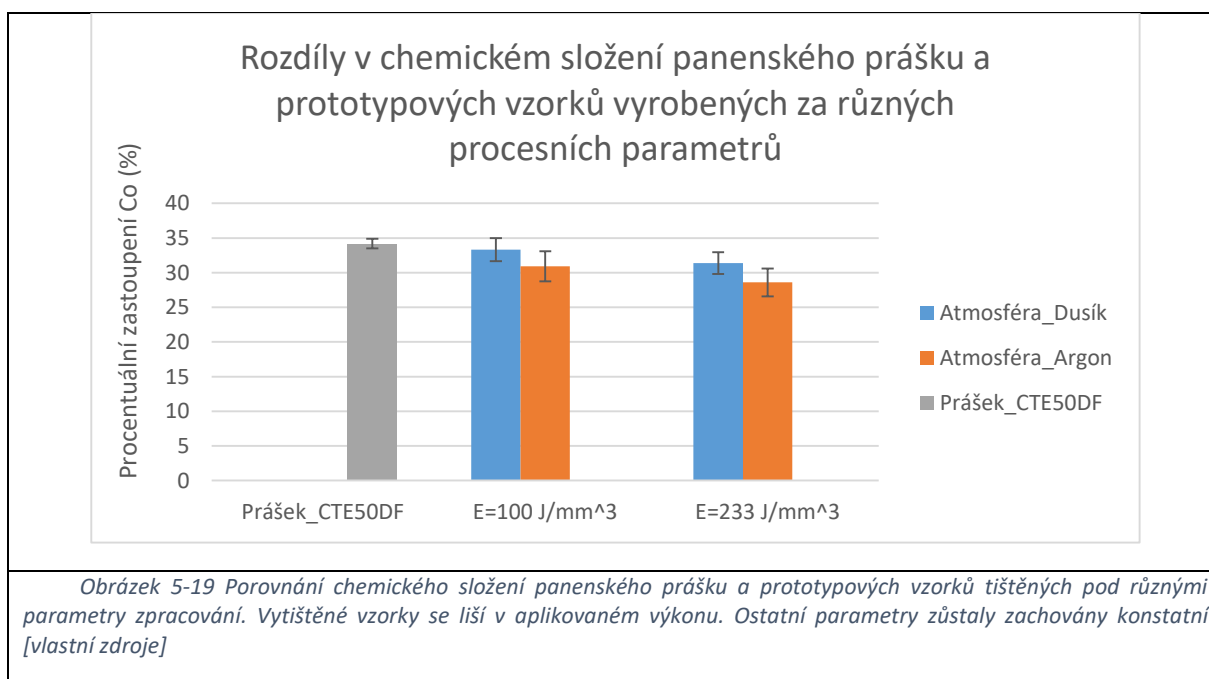
Obrázek 5-18 Porovnání objemu mikro-pórů ve struktuře analyzovaných vzorků, které byly tištěny za stejných parametrů ($P=360\text{ W}$, $v=300\text{ mm/s}$) [vlastní zdroje]

Z výše uvedeného grafu vyplývá, že nižší podíl mikroskopických pórů vykazoval prototypový vzorek tištěný v atmosféře dusíku. K této skutečnosti mohlo dojít z několika různých důvodů. Prvním důvodem, který mohl ovlivnit podíl mikro-pórů ve struktuře vzorků je typ ochranné atmosféry. Argon je plyn zcela netečný vůči většině prvků, to znamená, že pokud dojde k jeho uzavření tuhoucím pojivem, bude tento plyn vyvozovat na stěny póru vnitřní tlak a tím bude rozměr póru stabilizovat, tj. dojde k růstu ve velikosti póru. V případě dusíku tomu tak být nemusí a to ze dvou důvodů. Zaprvé dusík má nižší atomovou hmotnost, díky tomu dokáže rychleji difundovat skrz roztavené pojivo z objemu tuhnutí taveniny oproti argonu. Zadruhé, dusík není zcela inertním plynem a dokáže se částečně rozpouštět v roztaveném materiálu. Z obou dvou důvodů potom dochází ke snížení tlaku na stěně póru a

tak dochází k jeho destabilizaci a jeho uzavírání, tj. dochází ke zmenšení velikosti póru. K ověření výše uvedené teorie by bylo potřeba provést analýzu za pomoci transmisní elektronové mikroskopie. Bohužel kvůli vytiženosti pracoviště TEM nebylo možné provést tyto analýzy.

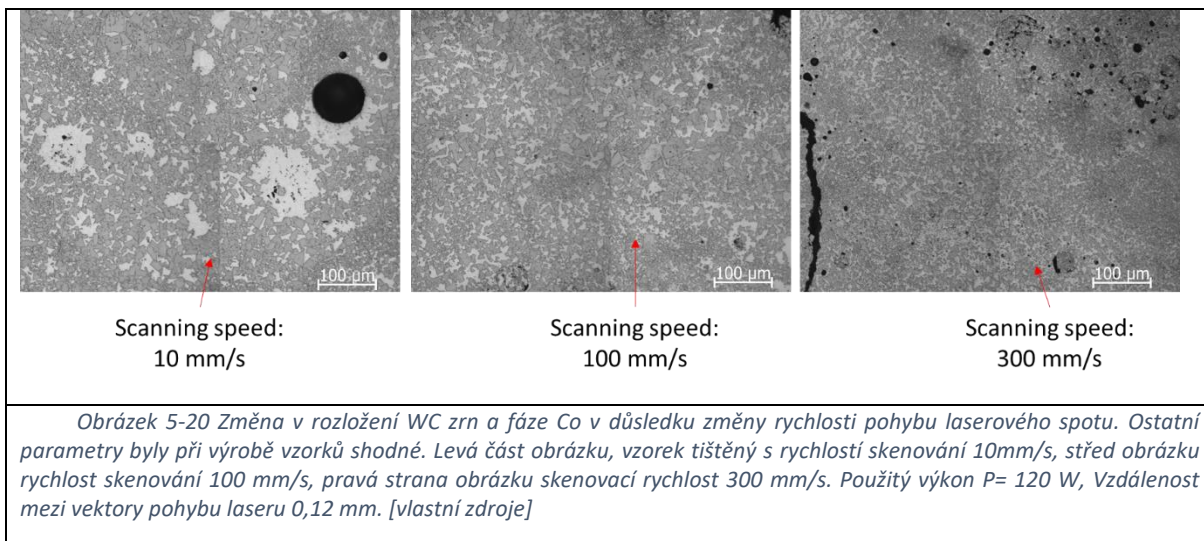
Dalším důvodem, který mohl způsobit rozdíly v objemu mikro-pórů byla pozice vzorků na stavěcí desce a průběh proudění inertní atmosféry skrz komoru tisku, který se může lišit v závislosti na počtu vzorků a jejich rozmístění na stavěcí desce aditivního zařízení.

Jak bylo výše uvedeno, množství pórů ve struktuře vzorků může být také ovlivněno množstvím vypařeného pojiva. Toto množství je závislé na aplikované energii, která ovlivňuje maximální teplotu, které je během procesu dosaženo a objem, v kterém k vypařování pojiva dochází. Níže, viz obr. 5-19 je porovnán úbytek pojiva Co u prototypových vzorků tištěných pod různými parametry jejich zpracování.



Z výše uvedeného grafu, viz obr. 5-19 je patrné, že zvýšením použitého výkonu laseru dochází ke zvýšení objemu vypařeného pojiva. Kromě toho jsou patrné rozdíly v úbytku pojiva u vzorků tištěných v atmosféře argonu a dusíku, nicméně tyto rozdíly mohou být způsobeny rozdílným rozložením pojiva v analyzovaných oblastech prototypových vzorků. Úbytek pojiva pro vzorky tištěné při aplikované energii 100 J/mm³ v atmosféře dusíku se pohyboval kolem 3 hm. %, u vzorků tištěných v atmosféře argonu to bylo kolem 8 hm. %. Při zvýšení aplikované energie E_v , došlo k nárůstu objemu vypařeného pojiva a to z hodnoty pohybující se kolem 3 hm. %, u vzorků tištěných v atmosféře dusíku na hodnotu pohybující se kolem 8 hm. %. U vzorků, tištěných v atmosféře argonu se pohyboval úbytek pojiva kolem 15 hm. %.

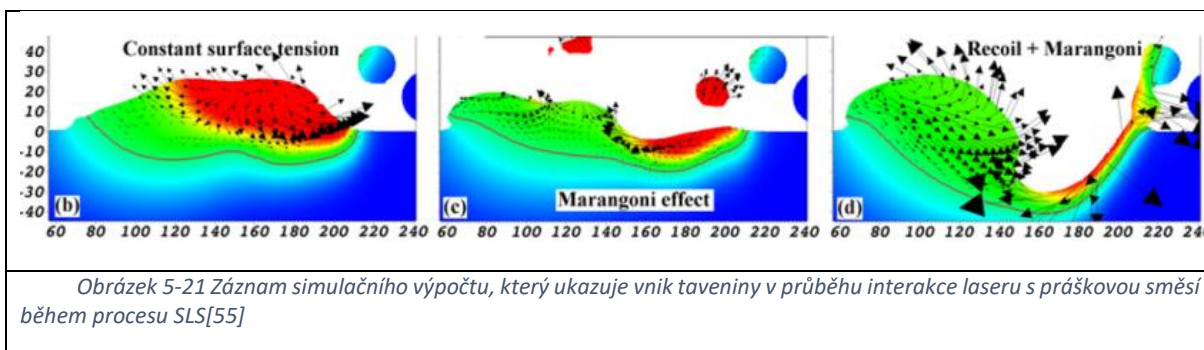
Po analýze vzorků v neleptaném stavu došlo k vyvolání jejich struktury. Cílem tohoto kroku bylo stanovit, jakým způsobem se mění struktura vzorků při změně parametrů jejich zpracování. První provedená analýza měla za cíl posoudit, jakým způsobem parametry zpracování ovlivňují rozložení pojiva Co a zrn karbidů WC, viz obr. 5-20 níže.



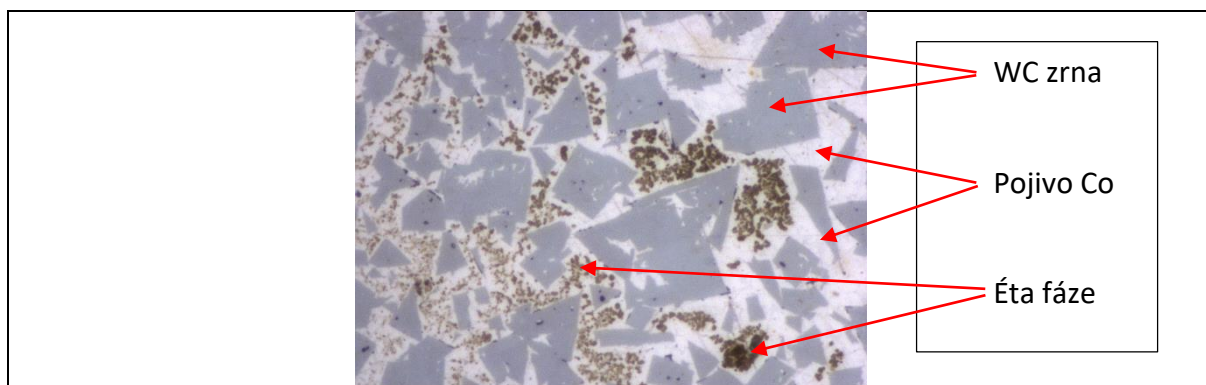
Z výše uvedeného obrázku, viz obr. 5-20, je patrná závislost parametrů zpracování práškové směsi na homogenitu rozložení strukturních fází pojiva Co a karbidů wolframu WC. Kdy při nižších rychlostech skenování dochází ve větším objemu materiálu k aglomeraci pojiva Co, bez přítomnosti karbidů, a oblasti, v kterých dochází ke sdružování zrn karbidů o různé hrubosti.

Při hodnocení vlivu rychlosti pohybu laserového spotu bylo zjištěno, že při dostatečně vysokém výkonu laseru dochází při zvyšování rychlosti skenování k výraznějšímu promísení pojiva a zrn karbidů. Struktura se poté jeví jako rovnoměrnější, bez oblastí bohatých pouze na pojivo nebo zrna karbidů, viz obr. 5-20.

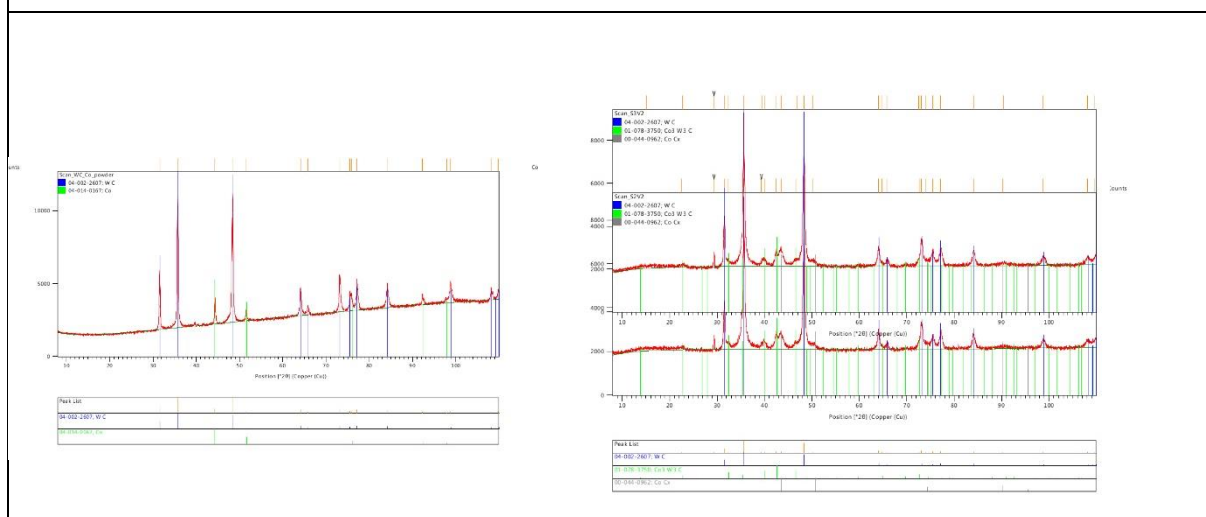
Rovnoměrnost rozložení struktury je ovlivněna tzv. Marangoniho prouděním, které má daleko větší význam například při svařování konstrukcí nebo navařování. Z níže uvedeného obrázku 5-21 je patrné, jakým způsobem k tomuto proudění dochází a jakým způsobem se podílí například na vzniku tzv. balling efektu. Je patrné, že při nižší rychlosti skenování dochází k intenzivnějšímu víření taveniny, viz obr. 5-20 a tvorbě aglomerátů zrn karbidu wolframu. Tuto skutečnost potvrzují i některé dříve provedené studie na jiných typech materiálů [23, 52, 56].



Provedená metalografická analýza prokázala u vzorků tištěných za různých parametrů, vznik tzv. éta fáze, viz obr. 5-22. Existence této strukturní fáze byla u prototypových vzorků potvrzena RTG difrakční analýzou, viz obr. 5-23.



Obrázek 5-22 Struktura prototypového vzorku naleptaná na identifikaci éta fáze. Šedé útvary jsou tvořeny karbidem wolframu WC, světlé oblasti jsou tvořeny pojivem Co, hnědé oblasti do oranžova, jsou tvořeny éta fází. [vlastní zdroje]

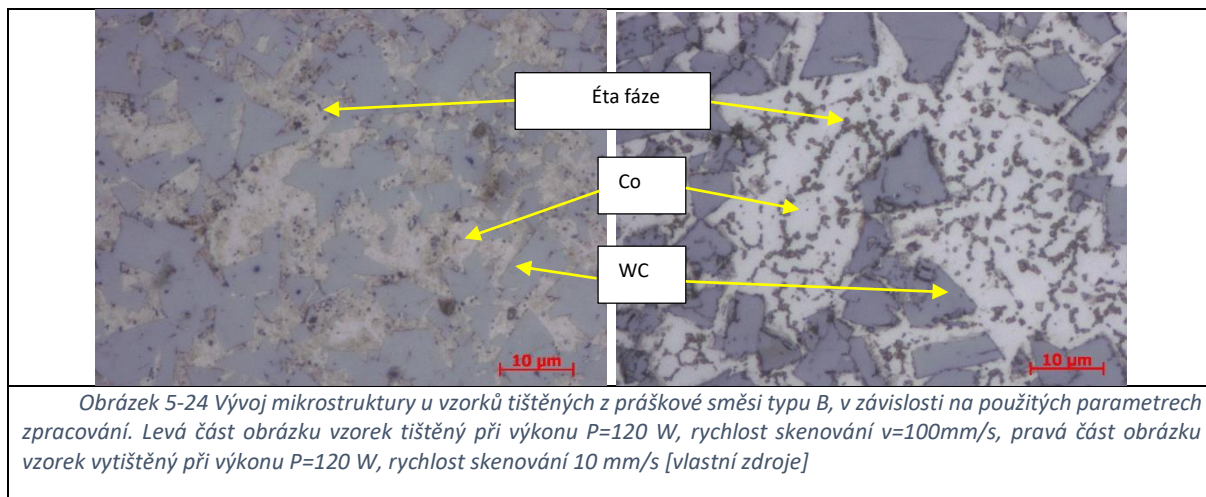


Obrázek 5-23 Záznam RTG difrakční analýzy provedené na práškové směsi CTE50DF, horní část obrázku a na prototypových vzorcích tištěných za stejných parametrů v atmosféře dusíku střed a atmosféře argonu spodní část obrázku. [vlastní zdroje]

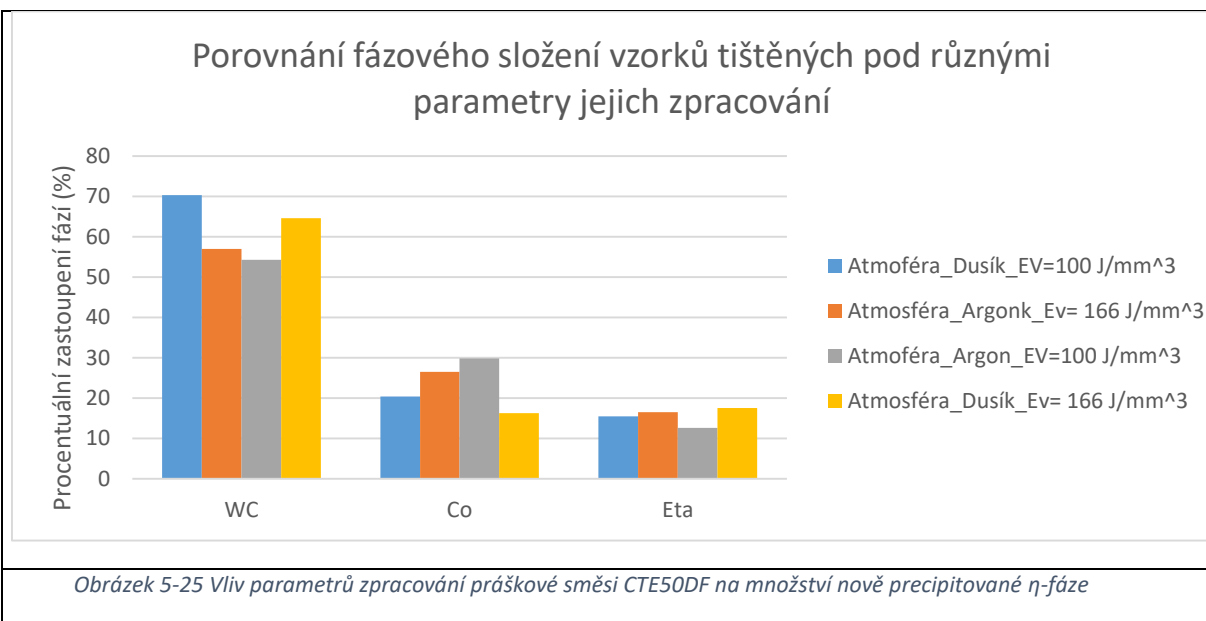
Z výsledků uvedených výše vyplývá, že během tisku vzorků došlo k difúzi uhlíku a wolframu do roztaveného pojiva. Díky tomu došlo k distorzi krystalové mřížky kobaltu a vzniku nových strukturních fází $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{W}_{0,2}\text{Co}_{0,8}$ a CoC_x . Rozdíly ve fázovém složení vzorků tištěných v různých typech ochranných atmosfér nebyly RTG difrakční analýzou prokázány.

Rozložení detekované η -fáze bylo stejně jako v případě karbidu wolframu a pojiva Co, závislé na parametrech použitých ke zpracování práškové směsi CTE50DF.

Bylo pozorováno, že při vyšších rychlostech pohybu laserového spotu se tato fáze vyskytuje převážně v blízkosti zrn karbidu wolframu. Oproti tomu při snížení rychlosti pohybu laserového spotu docházelo k jejímu shlukování a hrubnutí a to ve větších vzdálenostech od hranic zrn WC, viz obr. 5-24.



Z výše uvedeného vyplývá, že docházelo při změně parametrů zpracování práškové směsi CTE50DF ke změně objemu této fáze v objemu prototypových vzorků. Tato změna je zachycena na grafu níže, viz obr. 5-25.

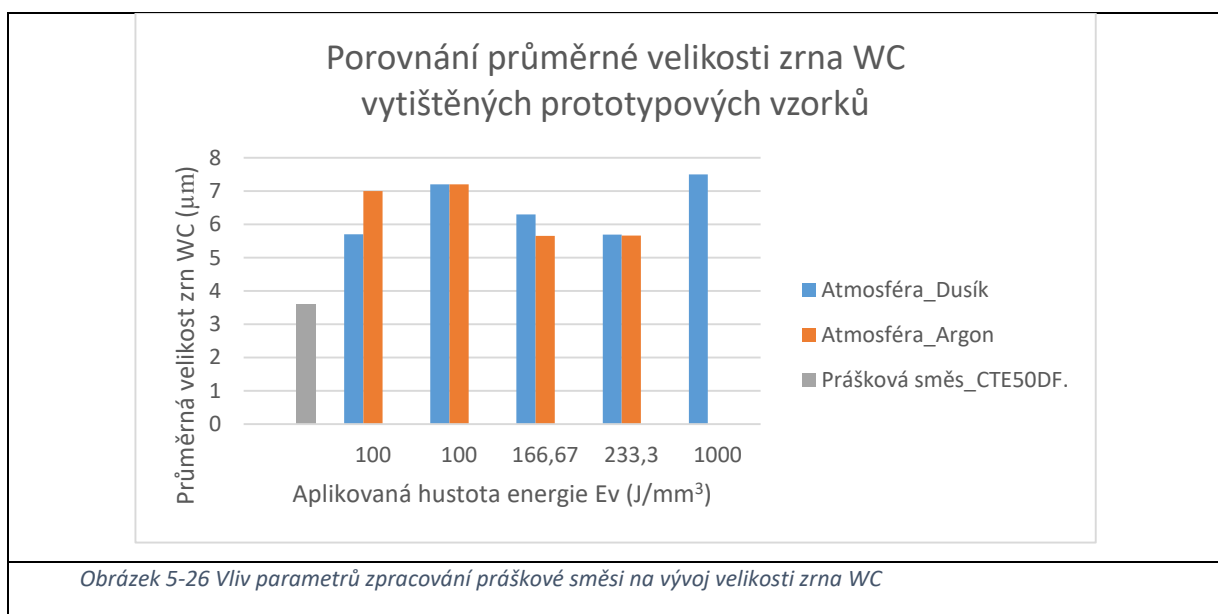


Z grafu výše je patrné, že při zvýšení aplikované hustoty energie E_v dochází ke zvýšení objemu fáze η a to jak u vzorků tištěných v atmosféře dusíku, tak atmosféře argonu. Skutečný obsah fáze η v objemu vzorků může být ovšem jiný a to z toho důvodu, že byl analyzován relativně malý objem vzorků a tak mohou být zde uvedené výsledky zkrácené.

To, že nedošlo k precipitaci nové η -fáze v celém objemu pojiva, je pravděpodobně spojeno s vlastnostmi použité práškové směsi. Na začátku procesu zpracování práškové směsi se částice prášku pojiva Co a karbidu wolframu dotýkají pouze na omezených plochách. Díky tomu a rychlosti s jakou proces zpracování materiálu probíhá, tj. doba po kterou je materiál roztaven, je umožněna difúze intersticiálních a substitučních prvků do roztaveného kovu po velice krátkou dobu. Z toho důvodu došlo k precipitaci této fáze primárně v oblastech styčných

ploch mezi zrna karbidu wolframu a pojivem Co, kde byly pro její vznik nejideálnější podmínky. Poté, v závislosti na době, po kterou bylo pojivo roztaveno, docházelo k jejímu hrubnutí a přesunu do oblastí vzdálenějších od hranic zrn karbidu WC, viz obr. 5-24.

Kromě poréznosti a vzniku nových fází, které do značné míry ovlivňovaly vlastnosti tištěných prototypových vzorků, docházelo během zpracování práškové směsi k hrubnutí strukturní fáze karbidu wolframu, viz obr. 5-26. Tato změna jeho rozměru je zachycena na metalografických snímcích výše, viz obr. 5-22 nebo 5-24. Hrubnutí zrn karbidu wolframu probíhalo několika způsoby. Prvním způsobem bylo hrubnutí jednotlivých částic prášku, které je možné vyjádřit pomocí pomoci Ostwaldova modelu růstu zrna během slinování práškového materiálu. Druhým mechanismem hrubnutí zrn prášku bylo vzájemné srůstání zrn karbidu wolframu v oblastech jejich vzájemného styku při procesu jejich sintrace, viz obr. 5-22 nebo 5-24.

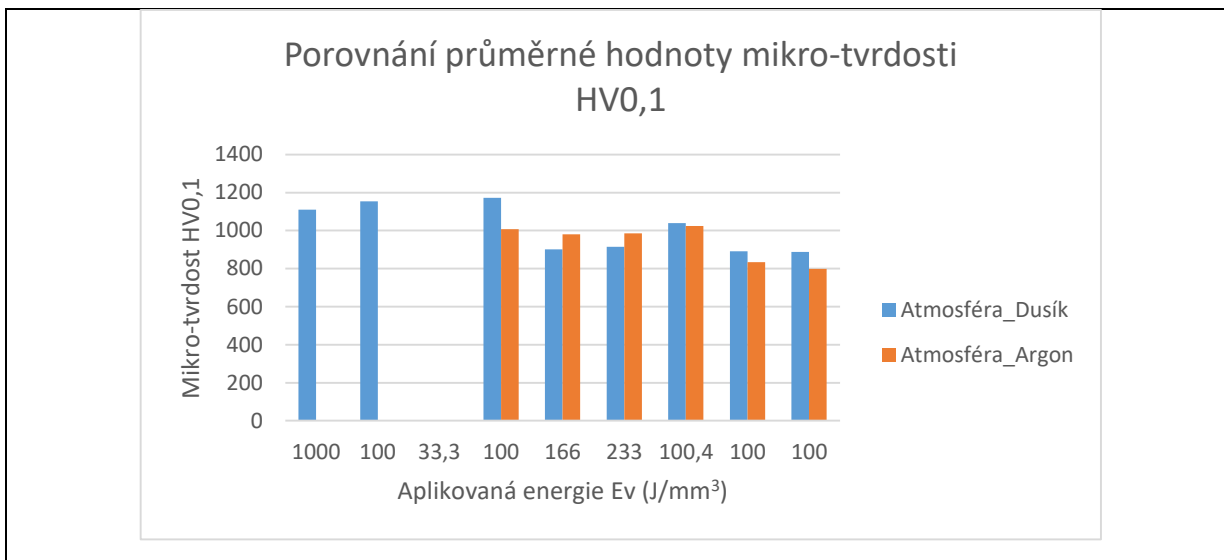


Z grafu výše, viz obr., 5-26 je patrné, že při zpracování práškové směsi WC-Co došlo k nárůstu zrna WC o to o více jak 100 %. Ve struktuře prototypových vzorků byla pozorována i zrna o velikosti větší jak $30 \mu m$. K jejich vzniku docházelo většinou z důvodu slinutí většího počtu menších zrn WC, viz obr. 5-27.

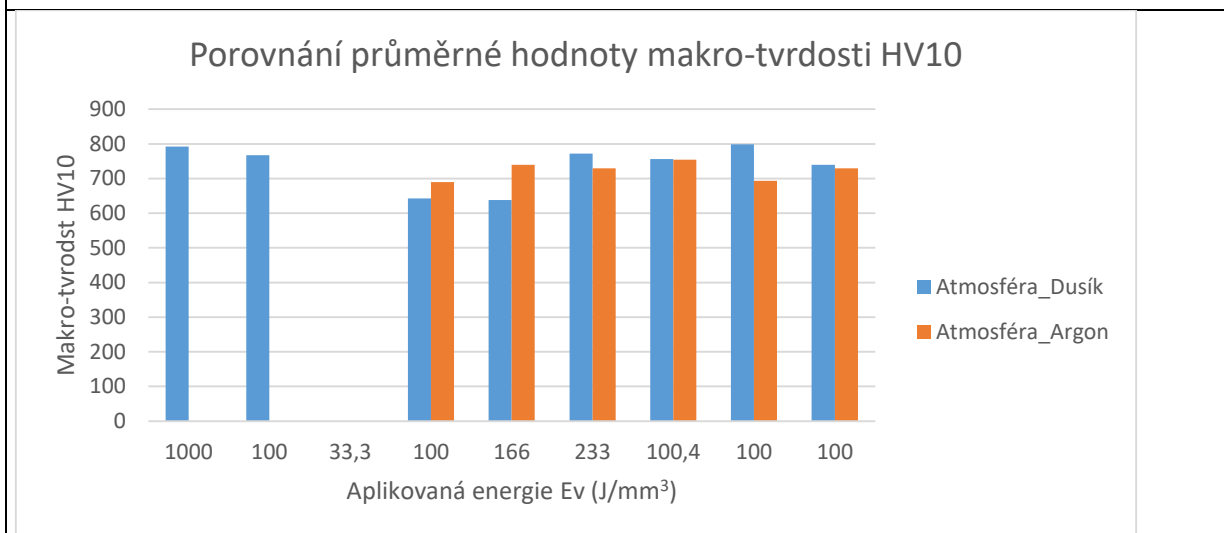


Poréznost vzorků, změny v objemu strukturních fází, jejich růst nebo vypařování se podílely na výsledných mechanických vlastnostech vytištěných prototypových vzorků.

Níže, viz obr. 5-28 a 5-29, jsou uvedeny výsledky z měření tvrdosti při různých hodnotách zatížení a to 100 gramů a 10 kilogramů. Cílem měření tvrdosti při zatížení 100 gramů bylo eliminovat vliv makro-pórů na výslednou tvrdost prototypových vzorků. Místa měření byla vybrána náhodně, tak aby výsledná tvrdost vypovídala o celkovém strukturním složení vzorků. Při měření HV10 bylo snahou ověřit tuhost vazby mezi slinovanými částicemi prášku, tj. to jakým způsobem změna velikosti makro-pórů ovlivňuje výslednou tvrdost vytvořeného prototypového vzorku.



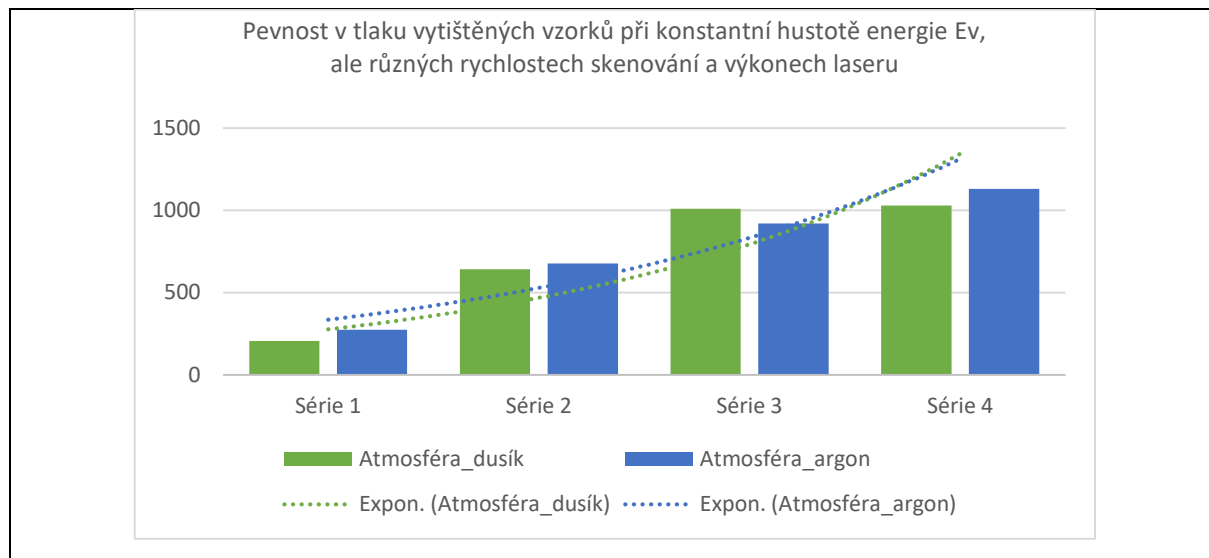
Obrázek 5-28 Porovnání mikro-tvrdosti HV0,1, u vzorků tištěných za různých parametrů jejich zpracování



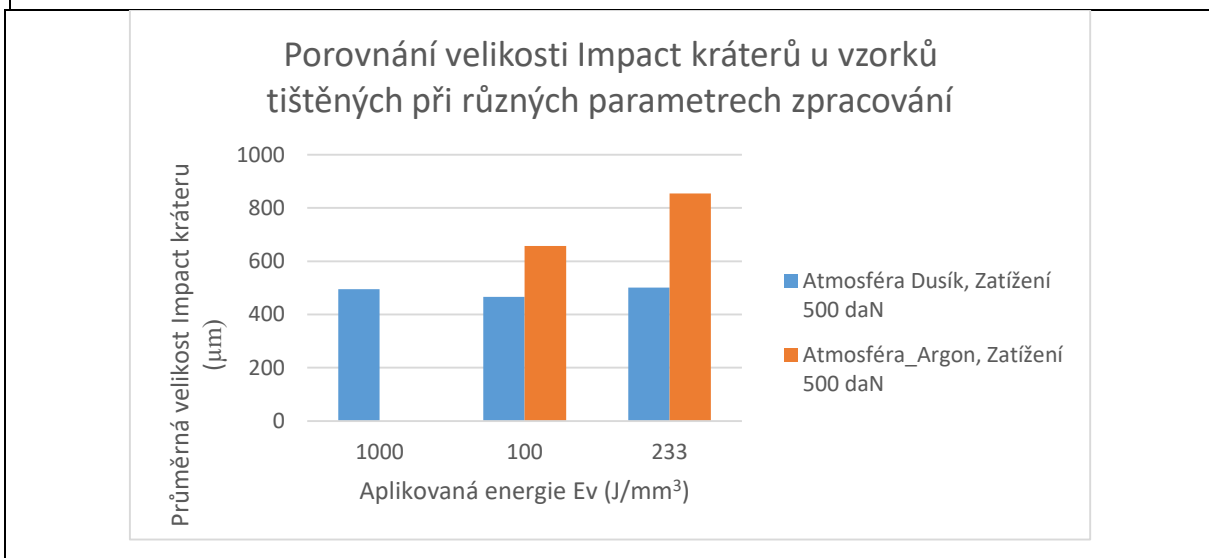
Obrázek 5-29 Porovnání makro-tvrdosti HV10, u vzorků tištěných za různých parametrů jejich zpracování

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že při změně parametrů zpracování prototypových vzorků došlo ke změně jejich tvrdosti, nicméně výsledky výše byly značně ovlivněny vnitřní porézností vzorků. Proto je u vzorků, které byly vytvořeny za stejných parametrů patrný značný rozptyl v naměřených hodnotách tvrdosti.

Protože měření tvrdosti nemělo, takovou vypovídací hodnotu o pevnosti vazby mezi částicemi slinovaného prášku, bylo toto měření doplněno o zkoušku pevnosti v tlaku, viz obr. 5-30 a zkoušku impactovou, viz obr. 5-31. Posledně jmenovaná zkouška měla za cíl určit tzv. únosnost slinutého vzorku vůči dynamickému cyklickému namáhání.



Obrázek 5-30 Vliv aplikované energie E_v na průběh pevnosti v tlaku, u vzorků tištěných za různých parametrů jejich zpracování

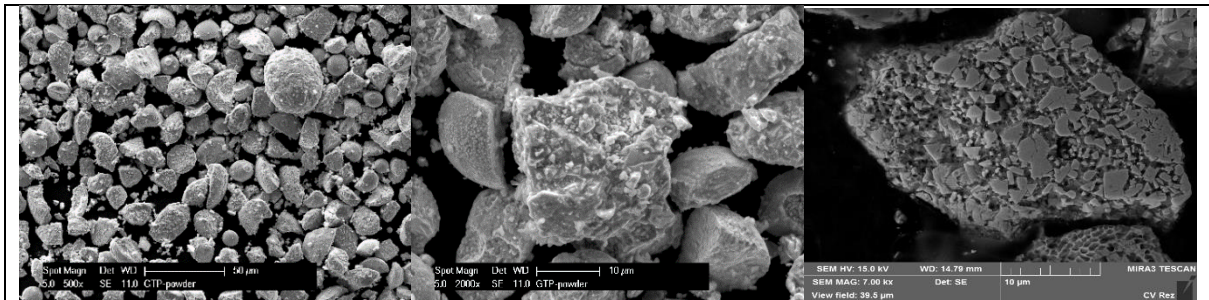


Obrázek 5-31 Srovnání velikosti kráterů, které byly vytvořeny při provedeném Impact testu.

Z výše uvedených výsledků, je patrné, že při zvýšení aplikované energie E_v dochází k nárůstu v pevnosti v tlaku a ve zvýšení odolnosti prototypových vzorků vůči dynamickému namáhání. Tato skutečnost je dána růstem vazby mezi částicemi prášku, tzv. krčku a snížením objemu mikro-pórů ve struktuře prototypových vzorků. Kromě toho jsou výsledné hodnoty pevnosti v tlaku a dynamické únosnosti ovlivněny zaznamenanými strukturními změnami.

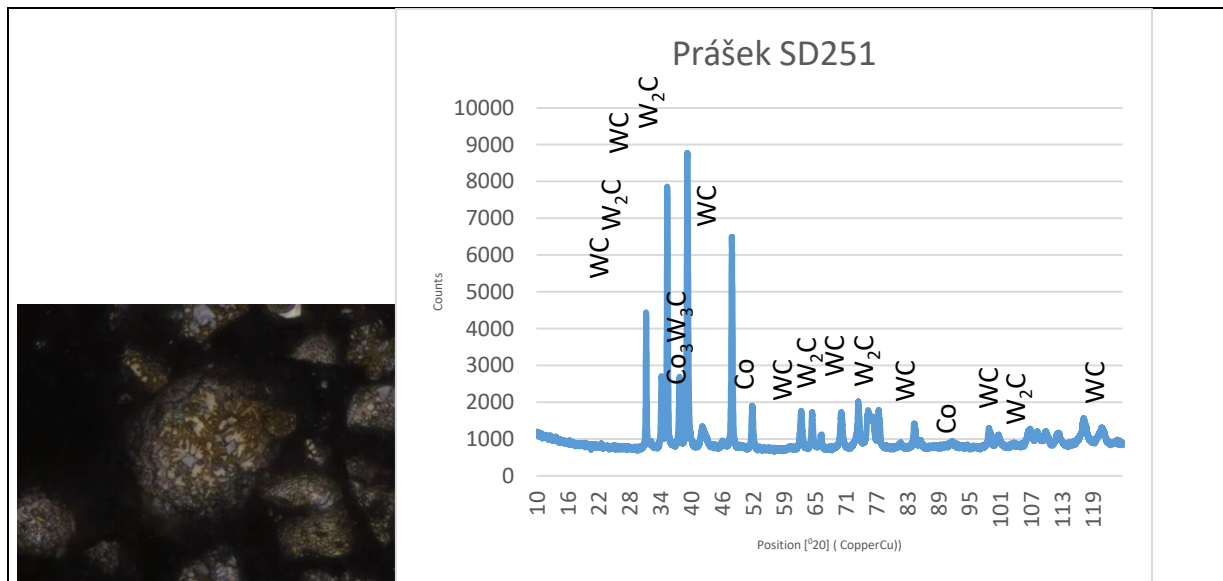
5.3 Prášková směs SD251

Z dodaného objemového množství prášku byla jeho část odebrána pro metalografickou analýzu. Ta se skládala z rozboru stavu povrchu granulátu a jeho objemu pomocí příčného metalografického výbrusu. Tyto rozборы byly doplněny o analýzu chemického složení EDX a analýzu fázového složení pomocí RTG difrakce. Stav povrchu granulátu a jeho příčný metalografický výbrus je zachycen níže, viz obr. 5-32.



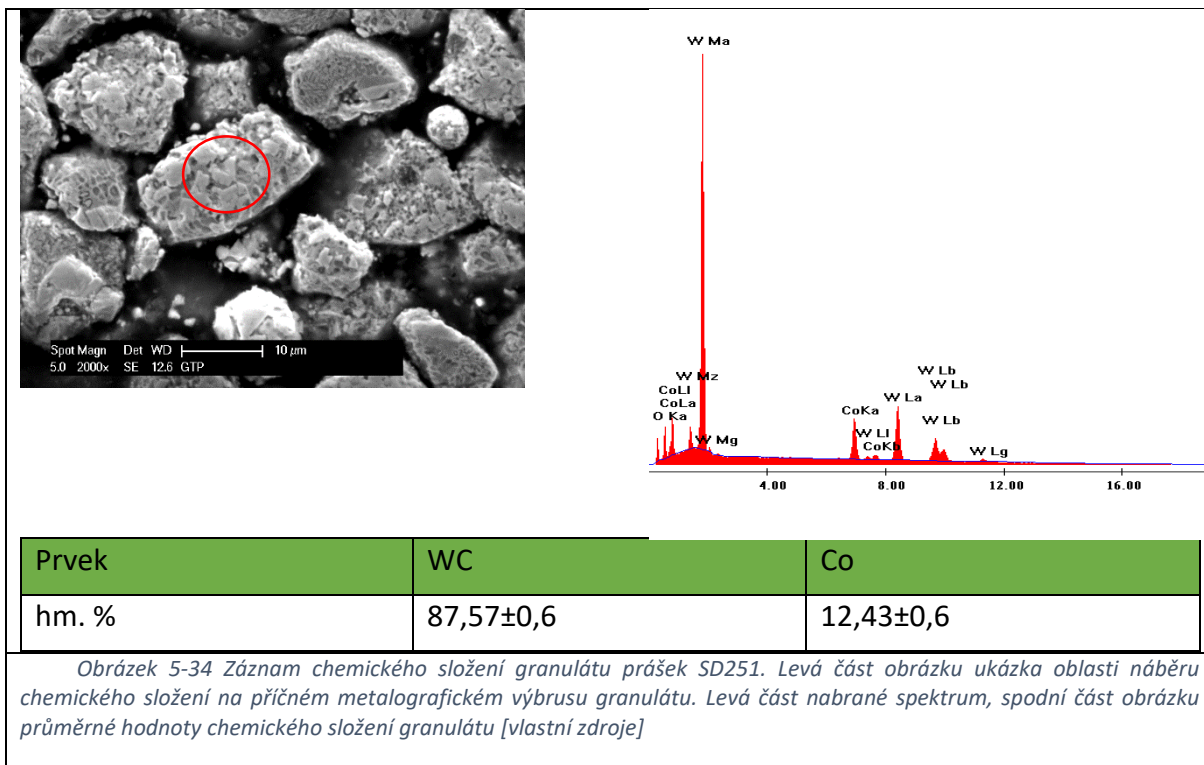
Obrázek 5-32 Granulát prášek SD251. Levá část obrázku tvar částic prášku, střed obrázku, detail struktury povrchu granulátu, pravá část obrázku střed granulátu zachycený na příčném metalografickém výbrusu [vlastní zdroje]

Z výše uvedeného obrázku je patrné, že granulát prášku je tvořen granulátem, kde jsou zrna karbidu WC a pojiva slinuty v celistvé granule. Provedená metalografická analýza a RTG difrakční analýza ukázala, že částice prášku obsahují kromě pojiva Co a zrn karbidu wolframu WC ještě vysoký podíl η -fáze, viz obr. 5-33.

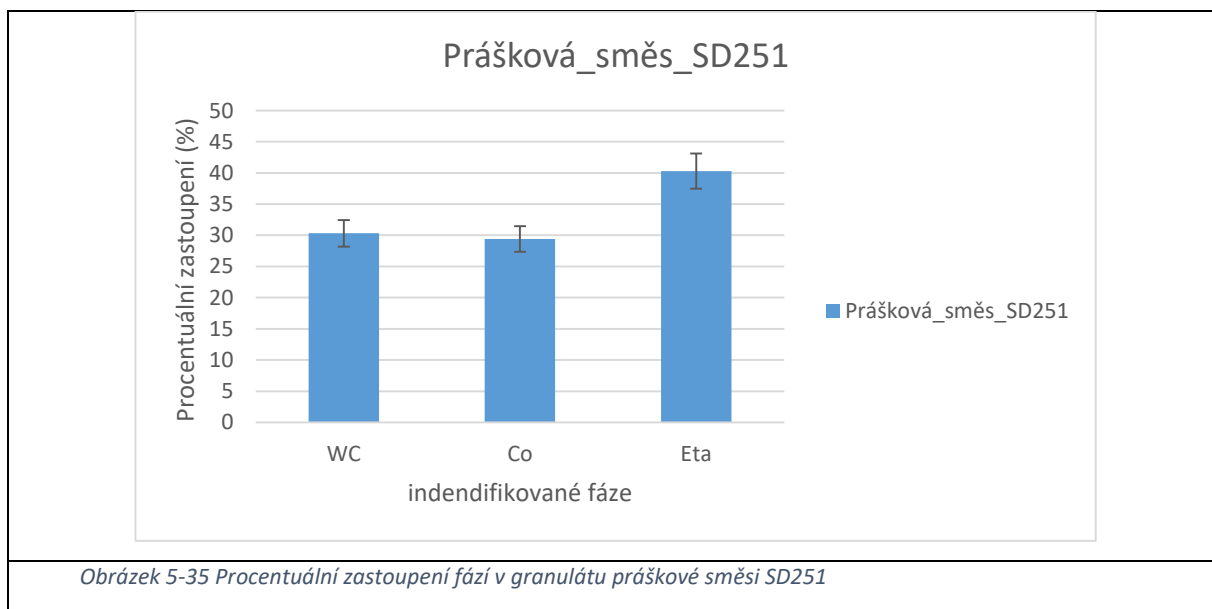


Obrázek 5-33 Levá část obrázku- metalografický snímek, který zachycuje strukturní složení částice prášku. Šedivá oblast, karbidy wolframu, bílá oblast, pojivo Co, hnědo-oranžová oblast η fáze. Pravá část obrázku difraktogram pořízený na práškové směsi SD251 [vlastní zdroje]

Chemické složení granulátu bylo stanoveno za pomoci EDX analýzy. Tato analýza byla provedena na povrchu částic prášku a na jejich příčném metalografickém výbrusu, viz obr. 5-34. Tato chemická analýza byla zaměřena na stanovení podílu karbidu wolframu a pojiva Co. Pro

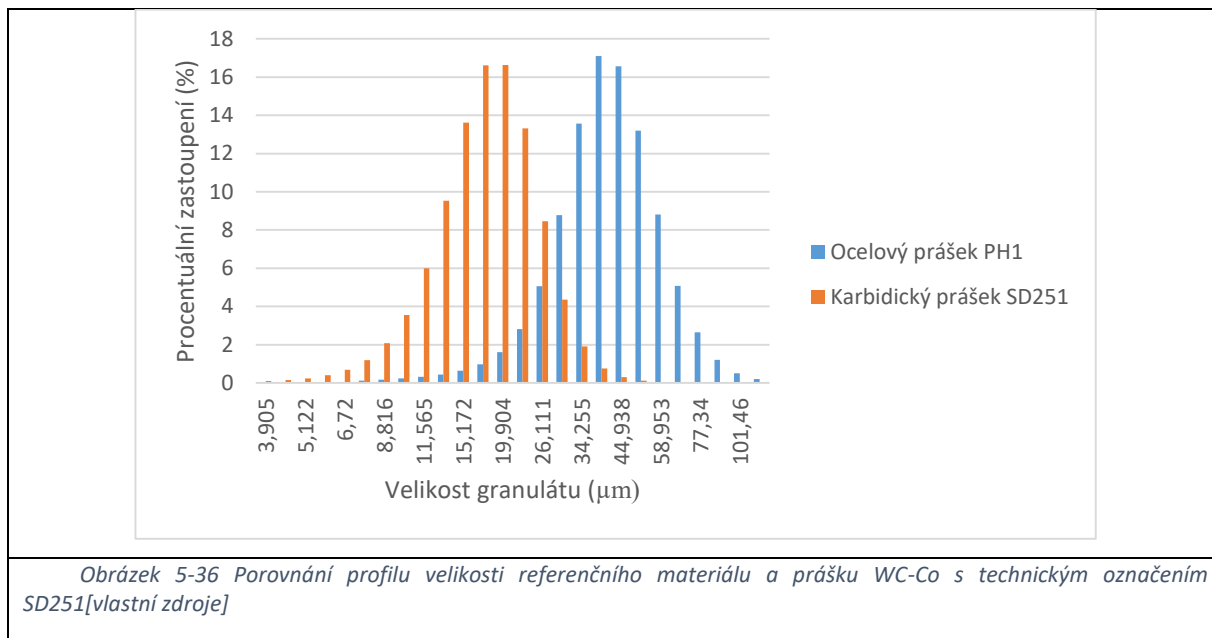


Po analýze chemického složení byla provedena metalografická analýza podílu fází, viz obr. 5-35. Tato analýza byla provedena na příčných metalografických výbrusech granulátu.



Z grafu výše je patrné, že z hlediska fázového složení obsahují částice prášku vysoký podíl éta fáze, která může ovlivnit zpracovatelnost této práškové směsi. Kromě stanovení podílu fází a chemického složení bylo součástí metalografické analýzy práškové směsi stanovení velikosti částic granulátu, viz obr. 5-36.

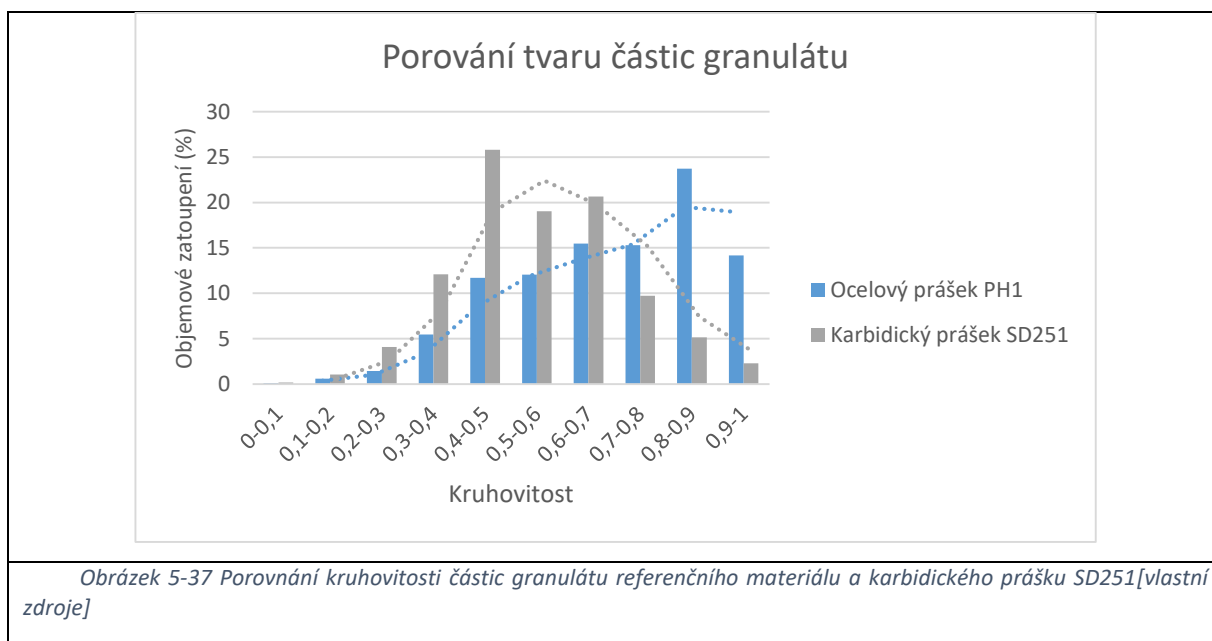
Velikost granulátu byla stanovena na základě proměření velikosti částic granulátu na pořízených metalografických snímcích a to u každé granule ve dvou na sebe kolmých směrech. Výsledné hodnoty byly porovnány s velikostí granulí vzorku ocelového prášku, který byl pro tento experiment vybrán jako prášek komparační.



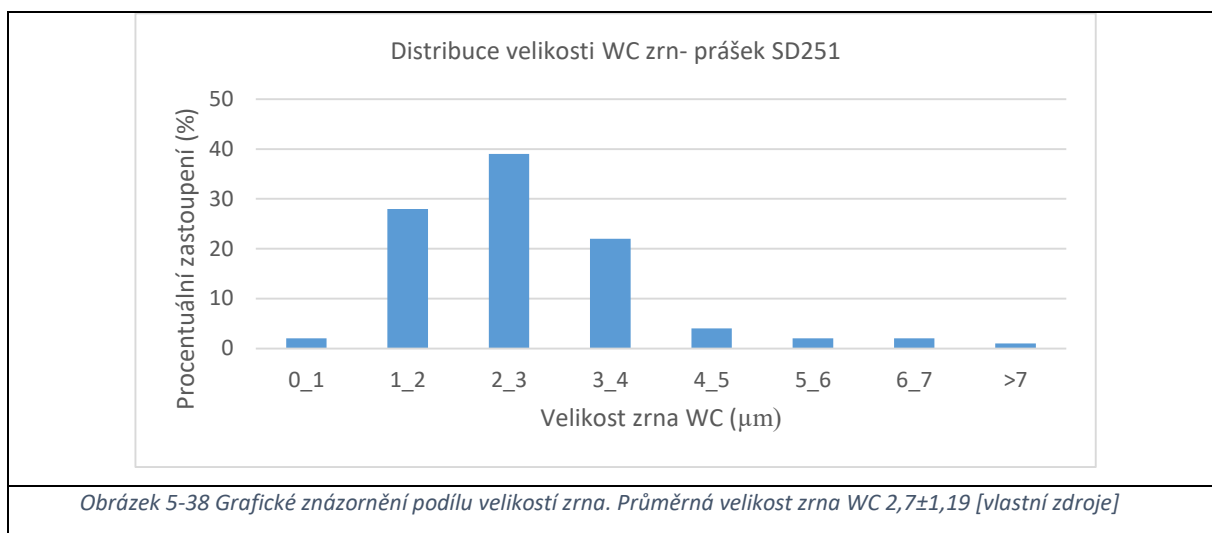
Obrázek 5-36 Porovnání profilu velikosti referenčního materiálu a prášku WC-Co s technickým označením SD251[vlastní zdroje]

Z grafu výše je zřejmé, že prášková směs SD251 obsahuje vysoký podíl velice jemné frakce zrna s velikostí pod 10 μm. Objem těchto zrn ve směsi prášku je cca 15 %. Na základě požadavku na vstupní kvalitu materiálu pro zvolenou technologii aditivní výroby bylo nutné tuto frakci velikosti částic prášku ze směsi odstranit. Z toho důvodu bylo navrženo a experimentálně ověřeno několik způsobů eliminace nevhodné frakce zrna z této směsi viz kapitola 5.2.1.

Kromě velikosti granulátu byl stanoven profil, respektive kruhovitosť granulátu a počáteční velikost zrna karbidu WC, viz obr. 5-7 a 5-8.



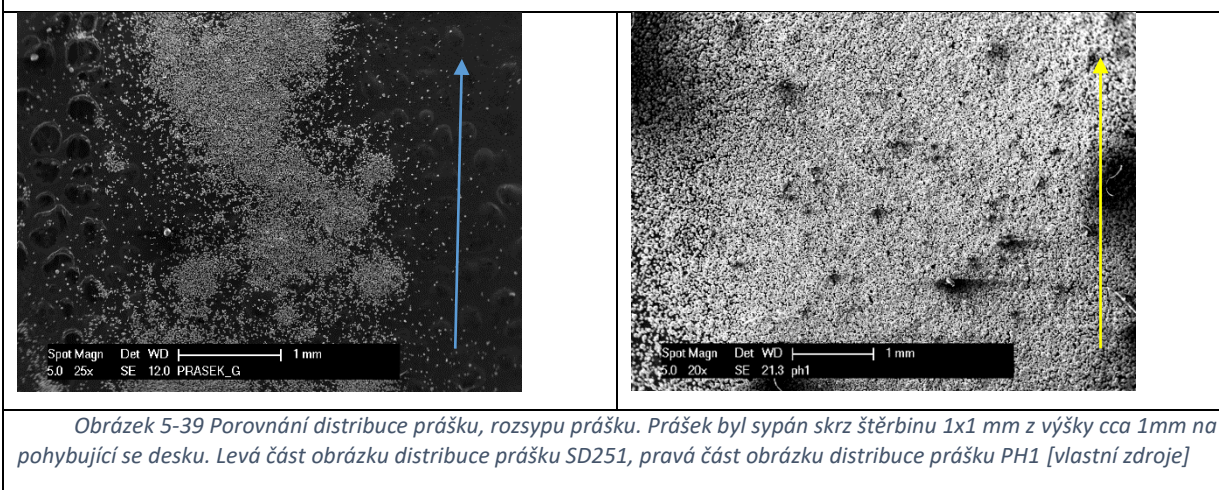
Obrázek 5-37 Porovnání kruhovitosti částic granulátu referenčního materiálu a karbidického prášku SD251[vlastní zdroje]



Z grafu 5-37 výše, je patrné, že profil tvaru částic granulátu je výrazně rozdílný od referenčního materiálu. Tvar částic prášku je nepravidelný s nízkým podílem dokonale kruhových granulí. Část odebraného vzorku, který nebyl použit na metalografickou analýzu, a analýzu fázového složení byla použita na technologické zkoušky, které měly za cíl ověřit chování prášku při jeho dávkování na stavěcí desku aditivního zařízení a jeho schopnost tvorby rovnoměrné vrstvy bez necelistvostí. Za tímto účelem byl proveden test sypné a setřepné hustoty, tekutosti a rozlivu (rozsypu). Měření sypné hustoty a tekutosti vycházelo z technické normy ČSN EN ISO 4490. Výsledné hodnoty provedených technologických zkoušek byly opět porovnány s hodnotami zjištěnými u referenčního ocelového prášku PH1, viz tabulka 5-3 a obrázek 5-39.

Typ prášku	SD251	PH1
Tekutost (s/200g)	2,7±0,2	3,7±0,1
Sypná hustota (g/cm ³)	7,3±1	4,2±0,6
Setřepná hustota (g/cm ³)	8,0±0,4	4,6±0,7
Průměrná šířka rozsypu (mm)	1,9±0,4	3,5±0,5

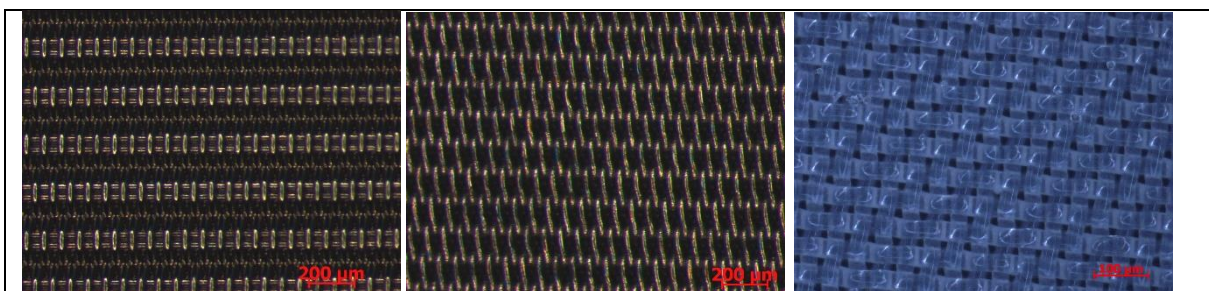
Tabulka 5-3 Výsledky provedených experimentálních měření sypné hustoty, setřepné hustoty a tekutosti testovaných práškových směsí [vlastní zdroje]



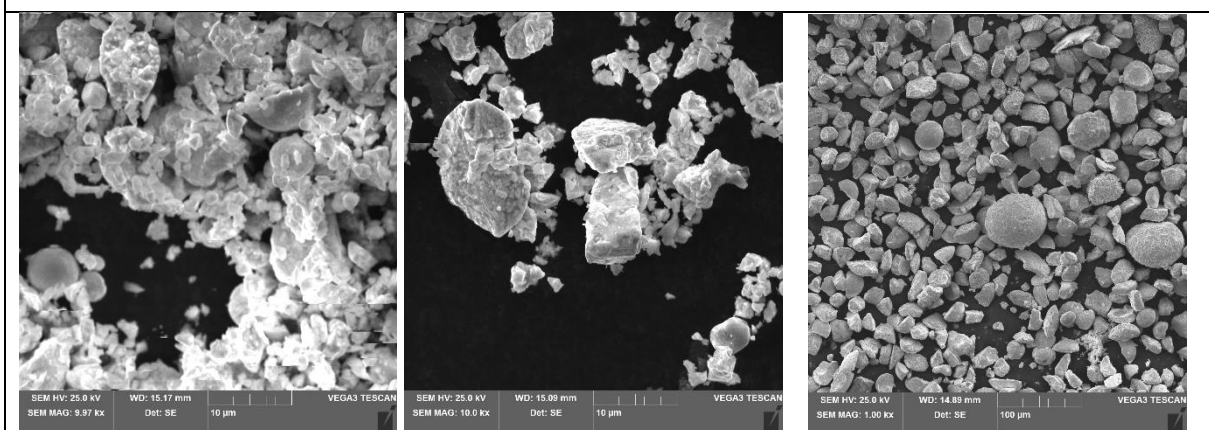
Z obrázku 5-39 výše, je patrné, že nanesená vrstva prášku není zcela rovnoměrná a celistvá. Pro zvýšení celistvosti vytvářené vrstvy a z důvodu jejího malého množství po odebrání jemné frakce zrn bylo do směsi přidáno cca 12 hm. % ocelového referenčního prášku. Cílem bylo kromě zvýšení celistvosti nanášené vrstvy prášku zvýšit hustotu výtisku a zlepšit jeho mechanické vlastnosti.

Pro separaci jemných zrn ze směsi prášku, bylo navrženo několik postupů. První navrhovaný postup byl založen na mechanickém střásání prášku skrz síta. Bohužel síta, která by disponovala vhodnou velikostí ok v rozmezí 10-100 mikronů, nebyla na pracovišti KMM ZČU v Plzni k dispozici. Z toho důvodu byla síta, která byla používána k přesévání formovacích materiálů upravena. Tato úprava spočívala v připevnění kovové nebo polymerní fólie na plochu sít, která byla k dispozici. Velikost ok takto upravených sít se pohybovala kolem 10 μm v závislosti na typu použité fólie, viz obr. 5-40. Celkem byly použity tři typy tkaných fólií, jedna polymerní a dvě kovové. Kovové fólie se mezi sebou lišily způsobem spletení jednotlivých svazků drátů.

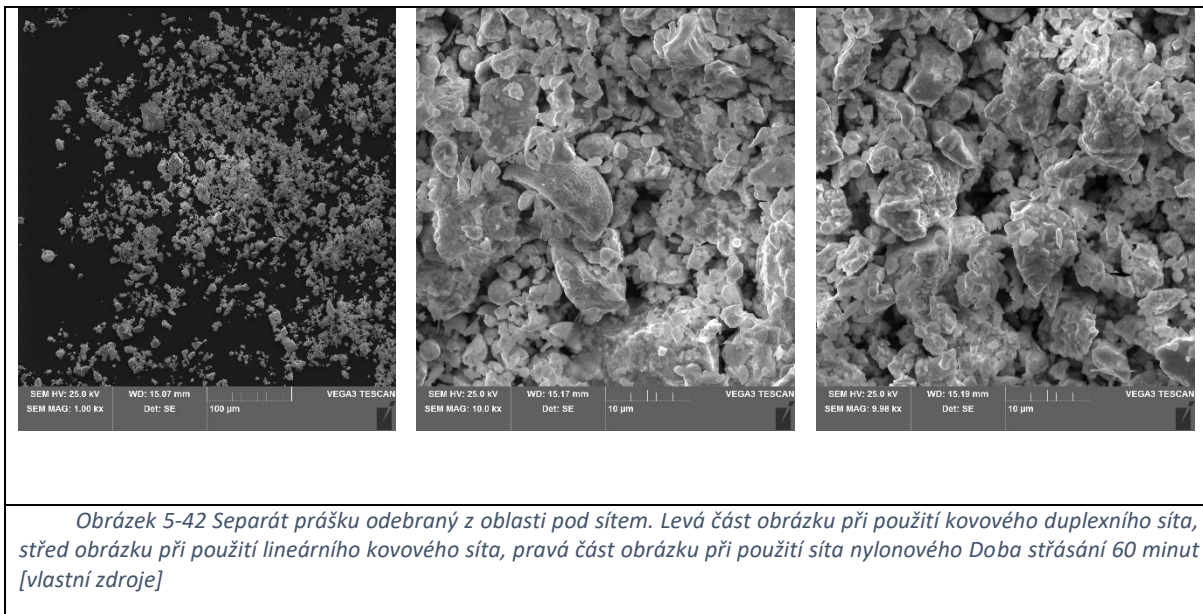
Vzorky střásaného materiálu byly odebírány v pravidelných časových intervalech po 5, 15, 30, 45 a 60 minutách a to ze síta a ze sběrné nádoby umístěné pod sítem. Vyhodnocení odebraných vzorků bylo provedeno na elektronovém řádkovacím mikroskopu. Níže jsou uvedeny metalografické snímky, které zaznamenávají objem a velikost zrn prášku, která zůstala zachycena po jedné hodině střásání na sítích, viz obr. 5-41.



Obrázek 5-40 Náhled na spletení fólií použitých k prosévání práškové směsi. Levá strana obrázku duplexní kovové síto, střed obrázku lineární kovové síto, pravá část obrázku nylonové síto [vlastní zdroje]



Obrázek 5-41 Separát prášku odebraný z oblasti nad sítem. Levá část obrázku při použití kovového duplexního síta, střed obrázku při použití lineárního kovového síta, pravá část obrázku při použití síta nylonového. Doba střásání 60 minut [vlastní zdroje]



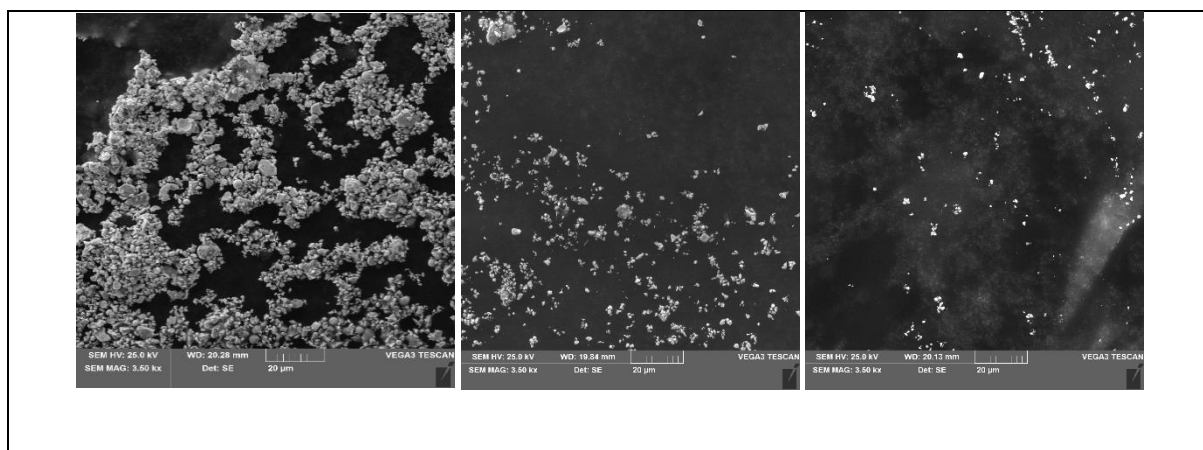
Z porovnání snímků je patrné, že pro separaci jemných částic prášku byla neúčinnější síta polymerní nylonová. Vyšší účinnost je spojena s jejich rychlejší degradací, díky které mohou účinněji zrna propadat. Při použití těchto sít také pravděpodobně docházelo k intenzivnějšímu narušování aglomerátu jemných zrn na zrnech hrubších a to díky interakci elektrostatických sil, které narušovaly adhezivní spojení mezi částicemi prášku. Tuto skutečnost se nepodařilo během řešení této práce ověřit k tomu vhodným experimentem. Důvodem, proč tento experiment nebyl proveden je skutečnost, že tento experiment by nekorespondoval se zaměřením této práce. V důsledku rychlé degradace polymerních sít bylo doporučeno při prosévání většího množství prášku tato síta v pravidelných intervalech měnit a to cca po 60 minutách provozu.

Druhou alternativní možností, kterou lze použít k separaci frakce zrna jemnější jak 10 μm je rozplavení aglomerátu částic ve vhodném kapalném prostředí. Vhodná kapalná prostředí pro rozplavování částic prášku je možné zvolit s použitím normy ISO 14887.[44] Částice prášku mohou ve zvoleném prostředí klesat ke dnu nebo budou zůstávat na povrchu kapaliny. To, jestli částice prášku budou v kapalině zůstávat na povrchu nebo budou klesat ke dnu sedimentační nádoby, závisí na smáčivosti jejich povrchu kapalinou. Dále tato skutečnost závisí na rozdílu mezi jejich specifickou hmotností a specifickou hmotností použité kapaliny. V případě dobré smáčivosti částic prášku kapalinou a v případě, že se specifická hmotnost prášku bude dostatečně lišit od specifické hmotnosti kapaliny, bude prášek klesat ke dnu sedimentační nádoby. V opačném případě bude zůstávat rozplaven na jejím povrchu. V případě tohoto experimentu šlo o to najít vhodné prostředí, pro sedimentaci WC-Co granulátu, který obsahuje specifické procento částic menších jak 10 μm . Cílem experimentu tedy bylo nalézt takové prostředí, v kterém budou částice práškové směsi větší jak 10 μm rychle sedimentovat a částice jemnější jak 10 μm zůstanou v kapalném prostředí rozplaveny po dostatečně dlouhou dobu, aby bylo možné sediment před jejich usazením odstranit. Niže v tabulce 5-4 jsou uvedeny vlastnosti kapalných prostředí, která byla v rámci tohoto experimentu použita.

Prostředí	Sumární vzorec	Molární hmotnost (g/mol)	Hustota (g/cm ³)	Viskozita (MPas)	Doba průtoku kapilárou (s) [vlastní zdroje]
Voda	H ₂ O	18,01	0,99	0,89	4,5±0,3
Aceton	C ₃ H ₆ O	58,08	0,79	0,316	4,1±0,3
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	0,785	1,095	6,2±0,4
Methanol	CH ₄ O	32,04	0,791	0,56	4,2±0,2
Isopropyl	C ₃ H ₈ O	60,1	0,785	1,92	7,3±0,2
petrolej	-	-	0,81	1,64	6,3±0,2
Toulen	C ₇ H ₈	92,14	0,866	0,59	4,1±0,2

Tabulka 5-4 Vlastnosti kapalin použitých pro rozplavení práškové směsi WC-Co[41-43]

Tento experiment probíhal tak, že bylo 5 gramů práškové směsi rozplaveno ve 25 mililitrech kapaliny. Vzorek pro metalografickou analýzu na SEM mikroskopu byl odebírán v pravidelných časových intervalech a to 1, 5, 15, 30 a 60 minut po jeho rozplavení. Odběr vzorku byl vždy proveden ve vzdálenosti cca 2 cm ode dna sedimentačního válce. U odebraných vzorků bylo poté provedeno hodnocení podílu jemných částic a stanovena sedimentační rychlost, viz obr 5-43, 5-44 a tab. 5-5.



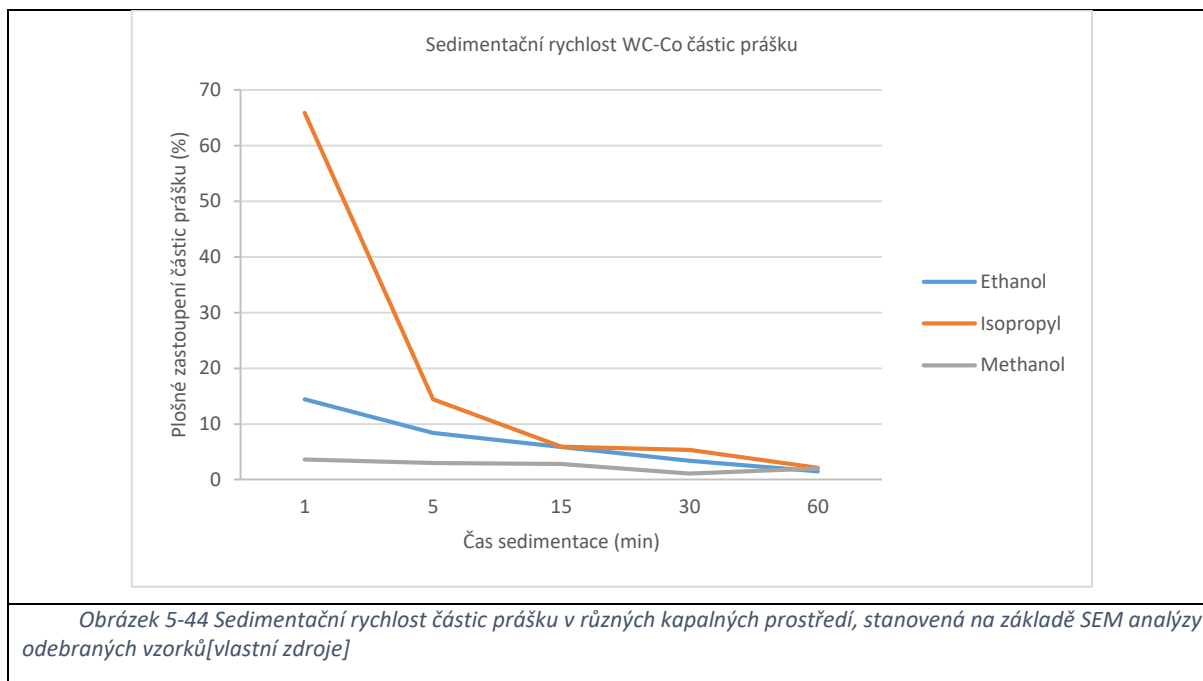
Obrázek 5-43 Podíl jemných částic v odebraném vzorku v různých časových intervalech. Levá část obrázku- vzorek odebraný po jedné minutě po rozplavení směsi, střed obrázku objem částic ve vzorku odebraném po 15 minutách po rozplavení směsi, pravá část obrázku, objem částic prášku ve vzorku odebraném po 60 minutách po jeho rozplavení[vlastní zdroje]

Prostředí	Voda	Aceton	Ethanol	Methanol	Isopropyl	Petrolej	Toulen
Rychlost (5g/min)	<5	<5	>15	>15	>15	<1	<1

Tabulka 5-5 Čas sedimentace částic prášku stanovený na základě vizuálního pozorování[vlastní zdroje]

V tabulce výše uvedená sedimentační rychlost byla stanovena na základě vizuálního hodnocení a fotografického záznamu sedimentační zkoušky. U prostředí, u kterých byla sedimentační rychlost částic prášku natolik pomalá, že po pěti minutách sedimentace nebyla použita kapalina čirá, bylo přistoupeno k vyhodnocení odebraných vzorků za pomoci SEM

mikroskopie a binárního zpracování obrazu za pomoci AxioVision softwaru. Díky tomu bylo možné přesně určit sedimentační rychlost pro tato prostředí, viz obr. 5-44 .



Z výše uvedeného grafu vyplývá, že nejnižší sedimentační prostředí je prostředí isopropylalkoholu. Z výše uvedených informací je zřejmé, že na sedimentační rychlost má vliv kromě specifické hmotnosti a rheologických vlastností částic prášku i viskozita kapalného prostředí. Další faktor, který ovlivňuje sedimentační rychlost jsou vazby, které se uplatňují mezi jednotlivými molekulami rozplavovacího prostředí. Jedná se například o počet vodíkových můstků.

Technologie rozplavování práškových směsí není tak účinná jako střešování prášku přes síta. Z toho důvodu bylo nutné rozplavování několikrát opakovat, aby bylo docíleno co nejvyššího snížení podílu jemných částic, viz obr. 5-45. Jednou z možností jak lze zvýšit účinnost této metody je rozplavit práškovou směs s použitím ultrazvuku jako prostředku, který zajistí dodatečné víření jemných částic prášku v rozplavovacím médiu tím dochází k dalšímu snížení jejich sedimentační rychlosti a zvýšení čistoty sedimentu.[47]

Po každém rozplavení bylo nutné směs vysušit a to takovým způsobem, aby nedošlo k prudké oxidaci povrchu částic prášku. Tomu lze zabránit použitím k tomu vhodných atmosfér a to například atmosféry dusíku nebo vodíku.[1] Bohužel takové zařízení nebylo možné při tomto experimentu využít. Sušení bylo tedy provedeno v sušárně pro filmové negativy při teplotě cca 80 °C. I přes použití nízké teploty docházelo k oxidaci částic práškové směsi, což bylo způsobeno jejich jemností. Po sušení bylo nutné rozrušit adhezivní vazby, které během tohoto procesu vznikly, viz obr. 5-27. K tomuto účelu bylo opět využito střešování prášku přes upravená síta.

Z výše uvedeného vyplývá, že rozplavovací zkoušky jsou na své provedení jednoduché, ale docílení požadované čistoty práškové směsi aniž by došlo k její degradaci je velmi náročné. To je dáno jednak nutností sušení práškové směsi a jejího dalšího zpracování k tomu vhodnými technikami.



Pro práškovou směs typu C, byla potom z výše vyzkoušených metod vybrána technologie střásání prášku přes upravená síta. Tato technologie byla pro úpravu této směsi prášku zvolena před jejím aditivním zpracováním z několika důvodů:

- Při tomto zpracování je výsledný aglomerát tvořen pouze granulátem požadované frakce velikostí.
- I přes intenzivní ořez částic prášku během střásání nedocházelo k výrazné oxidaci povrchu částic prášku, jako v případě sušení po rozplavení práškové směsi.
- Během střásání prášku přes síta nebylo pozorováno hrubnutí jeho částic z důvodu opětovné aglomerace částic prášku.
- Střásání prášku je při zvolení vhodného síta účinnější než rozplavovací metody a je uplatnitelné pro daleko větší objemy práškového materiálu.
- Při použití střásání bez použití chladicí emulze odpadá proces sušení práškové směsi a další technologické postupy nutné k tomu aby vysušením byly narušeny vazby mezi granulemi prášku ve vytvořeném sedimentu po rozplavovací zkoušce.

Z připraveného granulátu bylo po separaci nevhodné frakce zrna a jeho smísením s referenčním ocelovým práškem přistoupeno k výrobě prototypových vzorků. Z důvodu velikosti částic prášku, která se pohybovala kolem 20 μm , bylo možné snížit tloušťku vrstvy prášku na hodnotu 40 μm . Volba ostatních parametrů zpracování práškové směsi vycházela z experimentů, které byly provedeny v předchozí části práce s práškovou směsí CTE50DF.

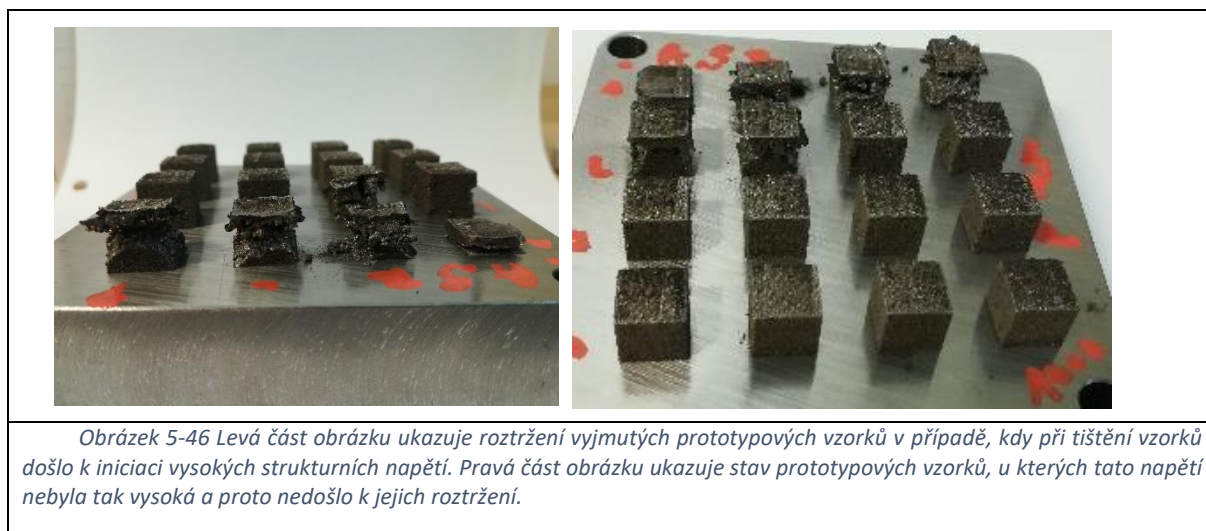
Souhrn těchto parametrů je uveden níže, viz tabulka 5-6. Jako ochranná atmosféra byl zvolen dusík. Tato ochranná atmosféra byla zvolena z důvodu, že vzorky vyrobené z práškové směsi CTE50DF, dosahovaly v této atmosféře lepších mechanických vlastností a nižšího obsahu pórů v objemu prototypových vzorků. Aplikovaný výkon a rychlost s jakou se pohyboval laserový spot, byla zvolena tak, aby se aplikovaná hustota energie E_v pohybovala od hodnoty 50-500 J/mm^3 . Došlo tedy k redukci maximální hodnoty aplikované energie z 1000 J/mm^2 na hodnotu 500 J/mm^3 . Snížení hodnoty aplikované energie bylo provedeno z toho důvodu, aby bylo sníženo množství vypařovaného materiálu, které narůstá s její narůstající hodnotou. Druhým důvodem tohoto kroku byla redukce výšky nanášené vrstvy prášku, díky které nebylo potřeba do materiálu aplikovat tak velkou energii pro natavení dostatečného množství materiálu, díky kterému by došlo ke vzájemnému propojení nanášených vrstev prášku.

Prášková směs typ typ SD251			
Výkon laseru P (W)	100-360	Krok (W)	80
Skenovací rychlost (mm/s)	100-1200	Tloušťka vrstvy prášku (μm)	40
Inertní atmosféra	N ₂	Velikost laserového spotu (mm)	0,12
Rozestup mezi vektory laseru (mm)	0,12	Skládání vektorů laseru	Lineární
Potočení vektorů v další vrstvě			+90°
<i>Tabulka 5-6 Parametry nastavení aditivního zařízení typu SLM pro zpracování práškové směsi typu B[vlastní zdroje]</i>			

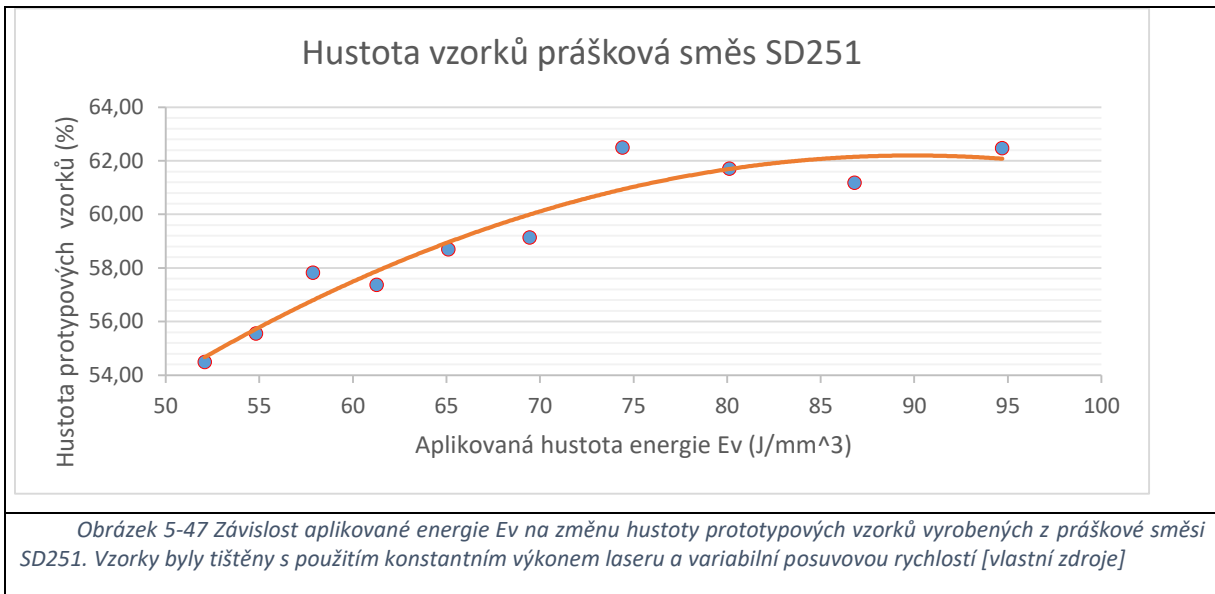
Pod výše uvedenými parametry, viz tabulka 5-6, byly vyrobeny prototypové vzorky, u kterých byla provedena metalografická analýza a analýza jejich fázového složení, jejichž úkolem bylo stejně jako u práškové směsi CTE50DF:

- Stanovit vliv parametrů zpracování práškové směsi na vývoj porézности, tj. objem pórů, typ pórů a jejich tvar ve struktuře vytvořených prototypových vzorků.
- Stanovit vliv parametrů zpracování práškové směsi na změny v chemickém a strukturním složení vytvořených prototypových vzorků.
- Stanovit vliv parametrů zpracování práškové směsi na vývoj mechanických vlastností vytvořených prototypových vzorků.

Po očištění a vyjmutí prototypových vzorků z aditivního zařízení bylo zjevné, že při jejich zpracování docházelo ke vzniku vysokých zbytkových napětí, viz obr. 5-46, která způsobovala příčné a podélné roztrhání prototypových vzorků.

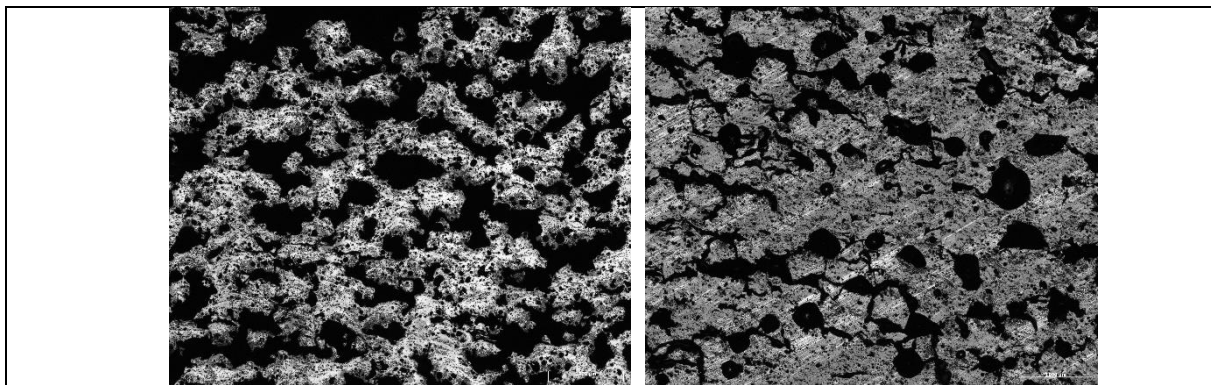


U prototypových vzorků byla nejprve změřena jejich hustota. Hustota vzorků byla vypočtena na základě jejich proměření a přesného převážení za pomoci metalografických vah Rad-Wag. Výsledné hodnoty jejich hustoty jsou shrnuty níže, viz obr. 5-47.

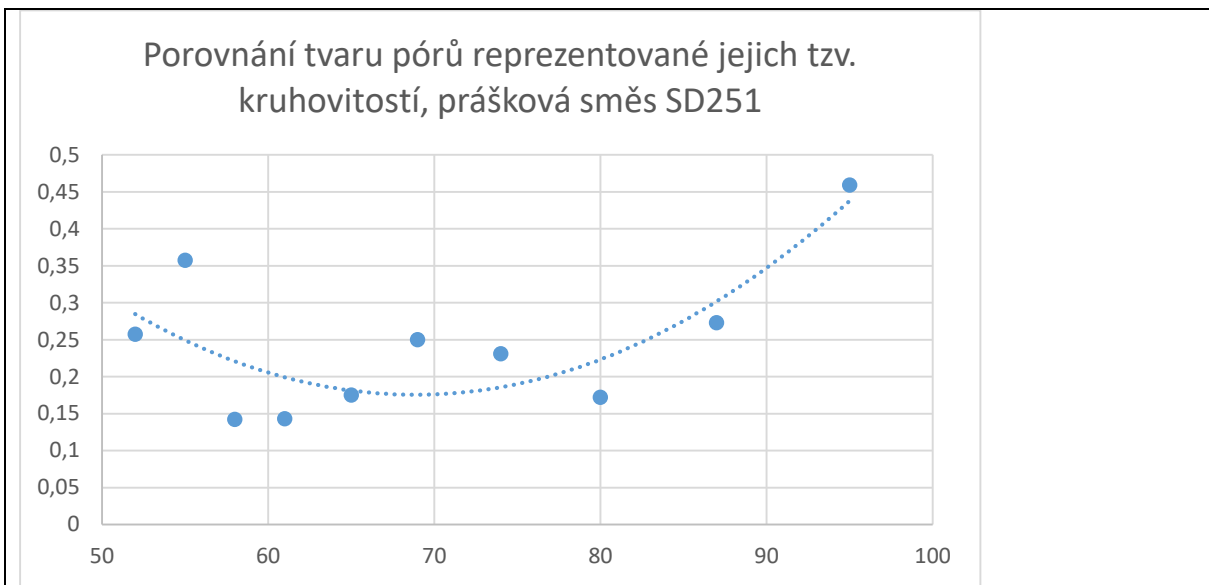


Z grafu výše, viz obr. 5-47, je patrné, jakým způsobem ovlivnila hustota aplikované energie konečnou hustotu prototypových vzorků. V tomto případě byl studován vliv posuvové rychlosti laserového spotu. Z grafu výše, je patrné, že pro dosažení vyšší hustoty prototypového vzorku je potřeba dostatečně snížit posuvovou rychlost pohybu spotu. Při vyšších aplikovaných energiích E_v , než 100 J/mm^3 byly prototypové vzorky roztrhány působícími napětími natolik, že u nich bylo nemožné provést vyhodnocení jejich hustoty. Ukázka stavu těchto vzorků po vytištění je zachycena u některých vzorků na obr. 5-46, výše.

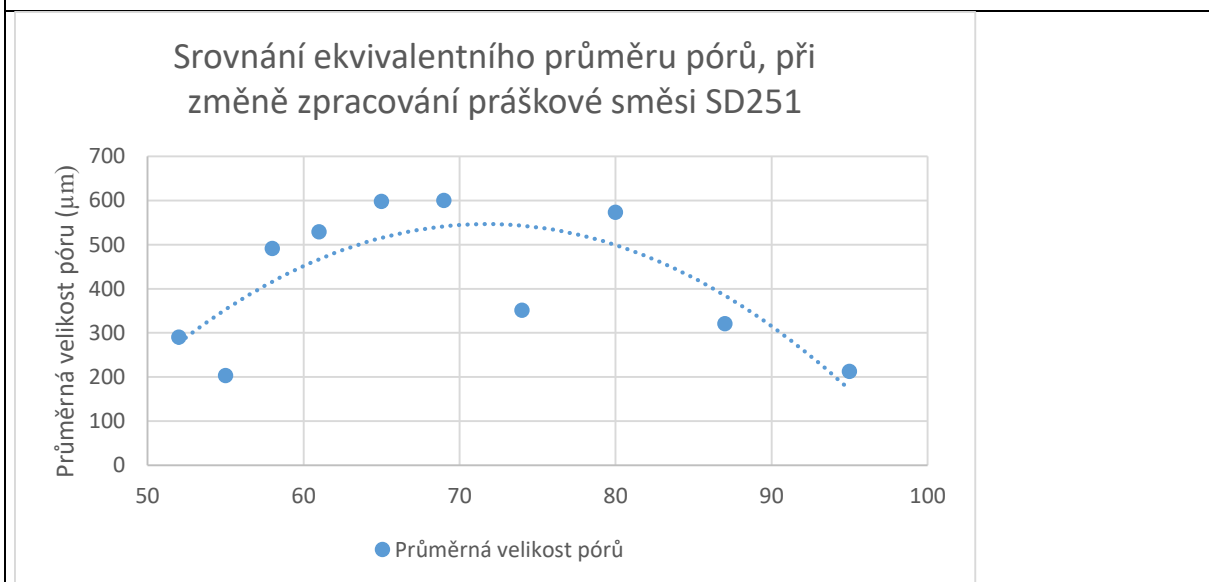
U všech analyzovaných prototypových vzorků byla pozorována vysoká poréznost, viz obr. 5-48 až 5-50. Z obrázku 5-48, viz obrázek níže, je patrné, že při snížení rychlosti skenování laserového spotu, dochází ke snížení výskytu makro-pórů ve struktuře vzorků. Kromě toho dochází opět stejně jako v případě změny v aplikovaném výkonu k postupnému uzavírání pórů, dochází k redukci jejich velikosti a díky růstu spojení mezi slinovanými oblastmi dochází ke změně tvaru pórů, viz obr. 5-48 až 5-50 níže.



Obrázek 5-48 Porovnání tvaru makro-pórů ve struktuře prototypových vzorků tištěných při použití různé skenovací rychlosti. Levá část obrázku požitá rychlost skenování $v = 950 \text{ mm/s}$, Pravá část obrázku použitá rychlost skenování $v = 280 \text{ mm/s}$. Ostatní parametry byly zachovány konstantní. [vlastní zdroje]



Obrázek 5-49 Porovnání tvaru makro-pórů ve struktuře prototypových vzorků, při změně parametrů jejich zpracování [vlastní zdroje]

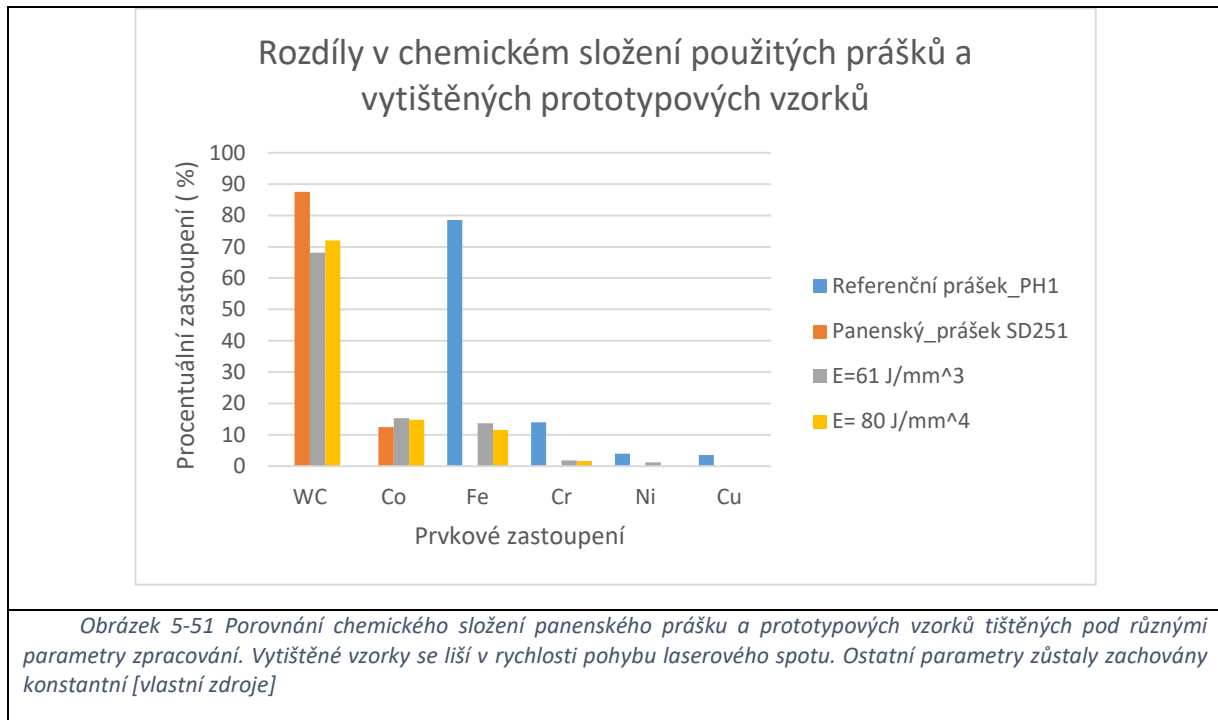


Obrázek 5-50 Porovnání velikosti makro-pórů ve struktuře prototypových vzorků, při změně parametrů jejich zpracování [vlastní zdroje]

Obdobně jako v případě analyzovaných vzorků z práškové směsi CTE50DF bylo možné ve strukturách prototypových vzorků nalézt tři typy pórů. Jednalo se o póry nepravidelného tvaru, póry kruhového typu a trhliny. Možné příčiny vzniku těchto defektů byly uvedeny při hodnocení práškové směsi CTE50DF.

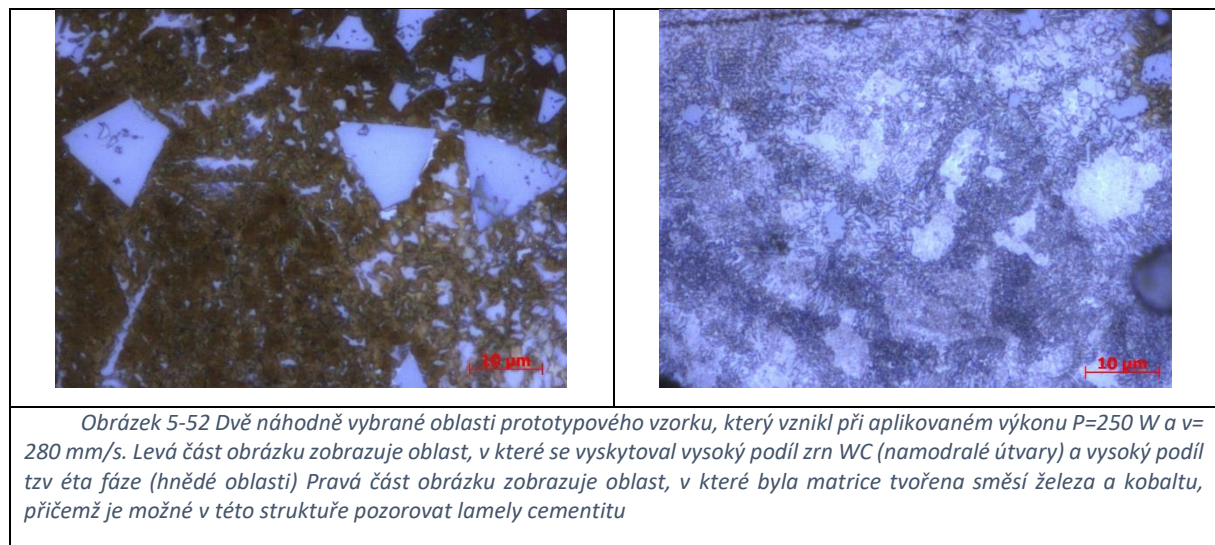
Důležitým faktorem, který se podílí na vývoji porézности prototypového výrobku, je množství vypařeného pojiva. Jak bylo již uvedeno, množství vypařeného pojiva je závislé na maximální teplotě, které je při procesu zpracování práškové směsi dosaženo a době po kterou si slinovaný systém tuto teplotu udrží.

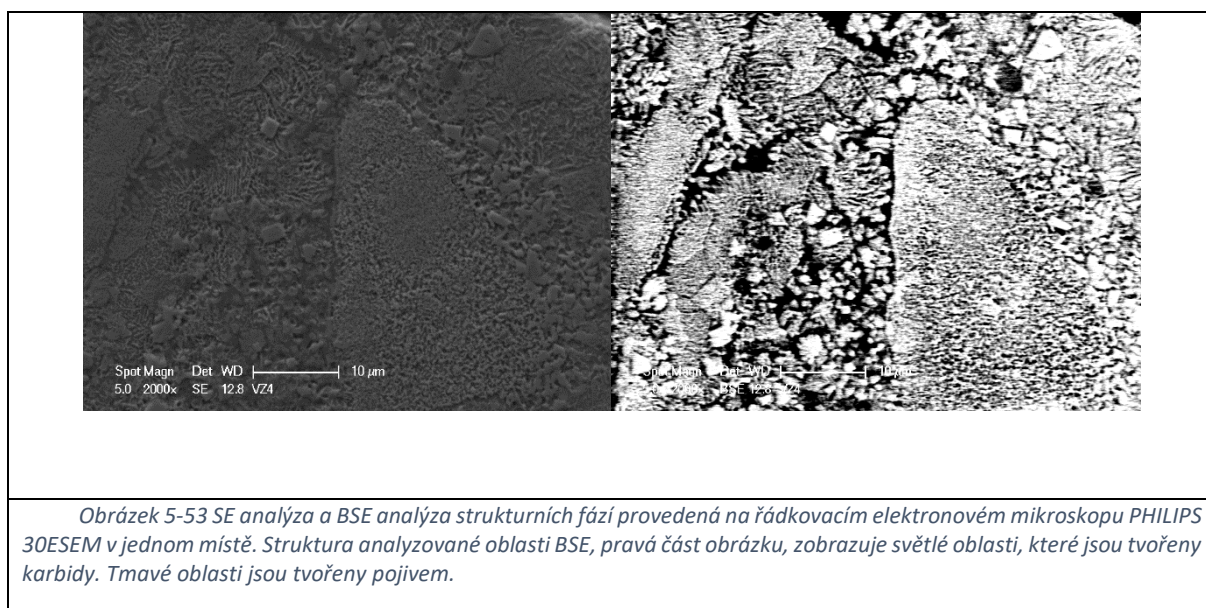
Níže, viz obr. 5-51 je uveden graf, který porovnává množství vypařeného pojiva u prototypových vzorků vytištěných pod různými zpracování použité práškové směsi.



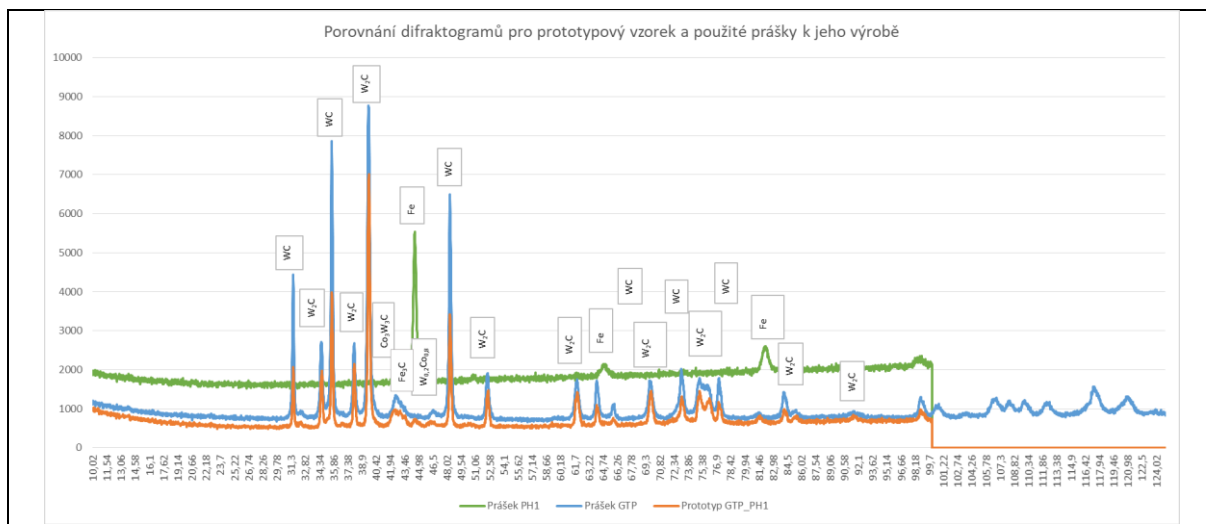
Z výše uvedeného grafu, viz obr. 5-51, vyplývá, že stejně jako při zvýšení výkonu laserového spotu, dochází naopak při snížení rychlosti pohybu laserového spotu ke zvýšení podílu vypařeného pojiva. Kromě toho je z grafu patrná difuzivita jednotlivých prvků, která je závislá kromě jiného na dosažené teplotě při procesu zpracování práškové směsi. Z grafu vychází vyšší podíl kobaltu u vytištěných vzorků oproti panenskému materiálu, což ve skutečnosti není pravda. Výše uvedený graf vypovídá o tom, jak snížení rychlosti pohybu laserového spotu ovlivňuje celkové množství vypařeného pojiva, v tomto případě tedy naměřená hodnota podílu pojiva Co odpovídá jeho množství ve sledovaných plochách prototypových vzorků.

Po analýze vzorků v neleptaném stavu, došlo k vyvolání jejich struktury. Cílem tohoto kroku bylo vyhodnotit rozložení strukturních fází ve struktuře tištěných vzorků, viz obr. 5-52 a 5-53 níže.





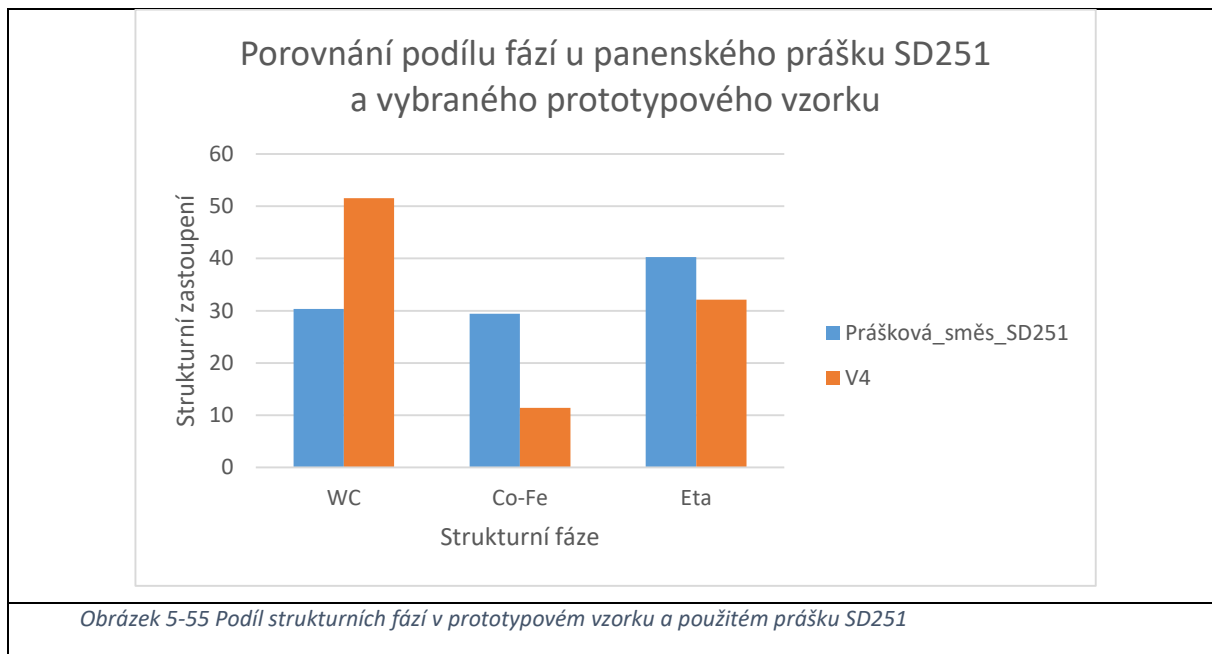
Z obrázků 5-52 a 5-53, je zřejmé, že rozložení strukturních fází není v objemu vytištěných vzorků rovnoměrné. Z obrázku 5-52 vyplývá, že v objemu materiálu jsou oblasti, v kterých se nachází vysoký podíl zrn WC, oproti tomu se v analyzovaném objemu nacházejí oblasti, v kterých se tato zrna nevyskytují vůbec. Výše uvedené výsledky provedené metalografické analýzy ukázaly, že struktura vyrobených prototypových vzorků je tvořena fází WC, směsí pojiva Co-Fe, oblastmi, v kterých existuje eta fáze a oblastmi výskytu karbidu železa. Výsledky provedené metalografické analýzy byly potvrzeny provedenou RTG difrakční analýzou, viz obr. 5-54



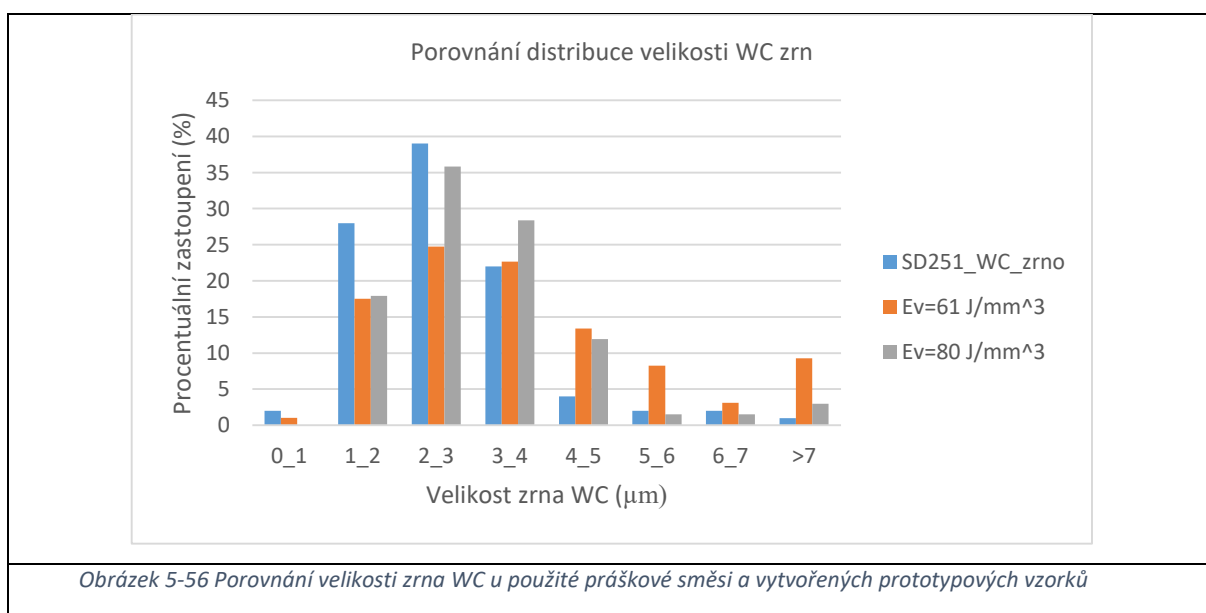
Obrázek 5-54 Záznam RTG difrakční analýzy provedené na práškové směsi SD251 (prášek GTP), práškové směsi ocelového prášku PH1 a vytištěného prototypového vzorku. [vlastní zdroje]

Z výsledků uvedených výše vyplývá, že během zpracování práškové směsi SD251-PH1 došlo k vývoji nových strukturních fází a objemovým změnám u již existujících fází. Nově byly pomocí metalografické analýzy a analýzy pomocí RTG difrakce detekovány fáze $W_{0,2}Co_{0,8}$ a Fe_3C . Rozložení všech detekovaných fází bylo stejně jako v případě dříve analyzovaných vzorků z práškové směsi CTE50DF závislé na parametrech jejího zpracování a dále na tom, jakým způsobem bylo provedeno promísení práškové směsi SD251 s referenčním materiálem PH1.

V grafu níže, viz obr. 5-55, je zachycena přibližná změna v podílu strukturních fází, která byla provedena analyzováním provedených metalografických výbrusů. Z tohoto grafu je patrné, že při procesu zpracování práškové směsi došlo k redukci podílu pojiva, u kterého došlo k jeho transformaci do jiných strukturních fází a vypařování.



Vznik nových strukturních fází a objemový růst fáze éta, včetně vypařování pojiva a růstu WC zrn zapříčinil pravděpodobně vysoký podíl trhlin ve vytvořených prototypových vzorcích a obecně jejich vysokou poréznost zaznamenanou pomocí jejich metalografické analýzy. Tato vysoká poréznost se potom projevila při hodnocení mechanických vlastností vytvořených prototypových vzorků. Protože při metalografickém zpracování byla zjištěna nízká soudržnost vytvořených prototypových vzorků, bylo provedeno pouze hodnocení mechanických vlastností prototypových vzorků na základě analýzy jejich mikro a makro tvrdosti, viz tabulka 5-7 a obr. 5-56 níže.



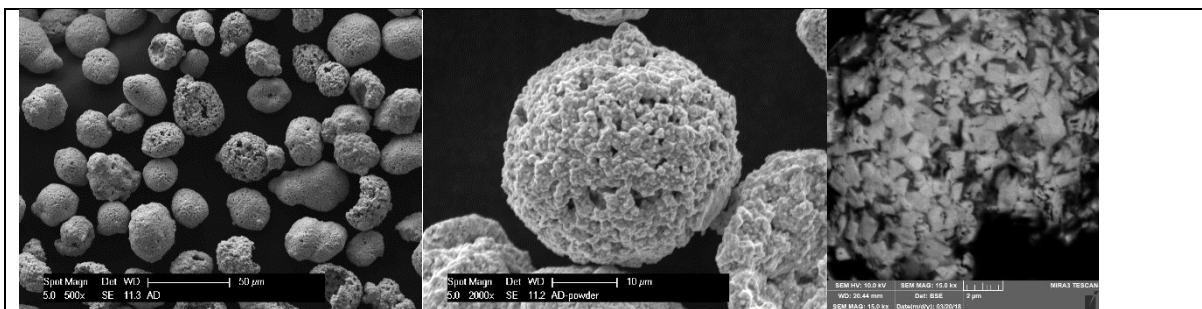
Vzorek	Průměrná hodnota tvrdosti HV0,1	Průměrná hodnota tvrdosti HV10	Průměrná velikost zrna WC u prášku	Průměrná velikost zrna u prototypového vzorku
V4	1497±663	559±383	2,7±1,2	3,9±2,6
V8	1738±220	460±111	2,7±1,2	3,1±1,4

Tabulka 5-7 Porovnání mechanických vlastností prototypových vzorků a hodnot velikosti zrna WC u prášku SD251 a vytištěných prototypových vzorků

Z grafu, viz obr. 5-56 a tabulky číslo 5-7 plyne, že při procesu zpracování práškové směsi došlo k hrubnutí zrna karbidů. Průměrná velikost zrna se zvětšila o cca 70%. Při zpracování práškové směsi došlo k vývoji křehkých a tvrdých fází, které ovlivnily mikro-tvrdot analyzovaných vzorků, viz tabulka 5-7. Z porovnání mikro-tvrdoti, lze usuzovat, že vyšší podíl těchto fází byl v objemu vzorku tištěného při vyšší hodnotě aplikované energie. Nicméně jak hodnota mikro-tvrdoti, tak hodnota makro-tvrdoti, byla do značné míry ovlivněna vnitřní porézností vzorků, což se projevilo na směrodatných odchylkách měření. Z jejich porovnání lze potom usoudit, že nižší podíl poréznosti respektive větší soudržnost mají vzorky tištěné při vyšší hodnotě aplikované energie.

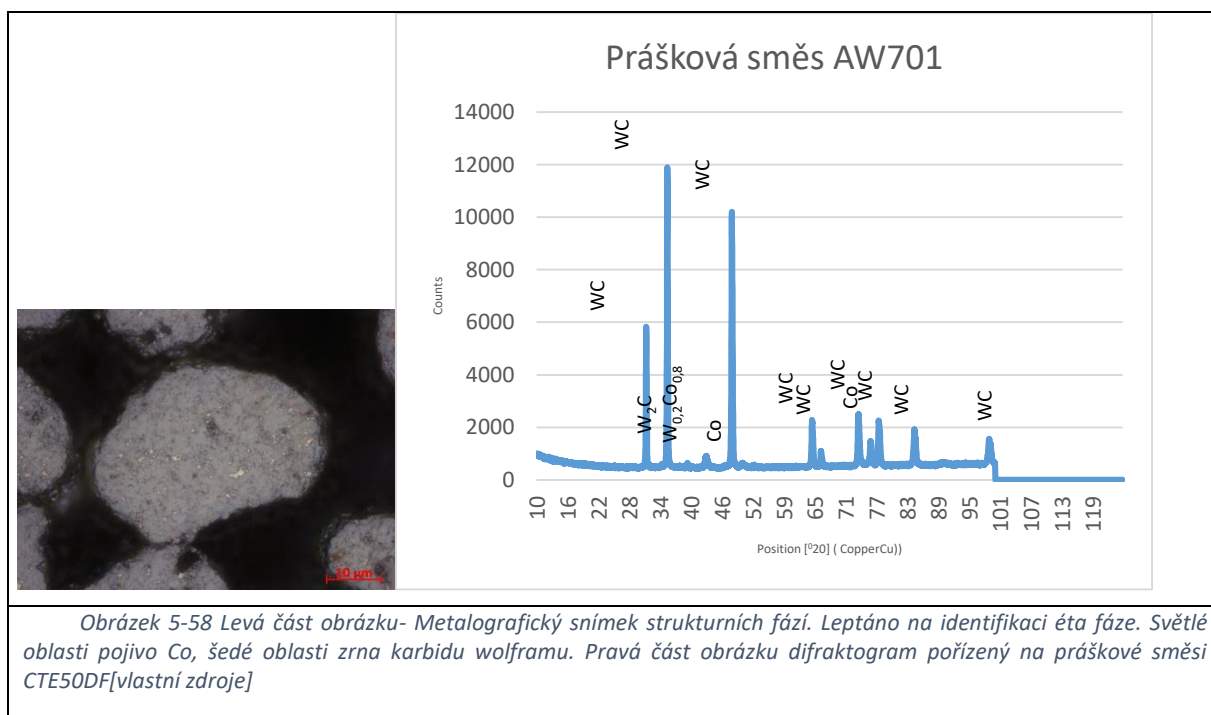
5.4 Prášková směs AW701

Z dodaného objemového množství prášku byla jeho část odebrána pro metalografickou analýzu. Ta se skládala z rozboru stavu povrchu granulátu a jeho objemu pomocí příčného metalografického výbrusu. Tyto rozборы byly doplněny o analýzu chemického složení EDX a analýzu fázového složení pomocí RTG difrakce. Stav povrchu granulátu a jeho příčný metalografický výbrus je zachycen níže, viz obr. 5-57.



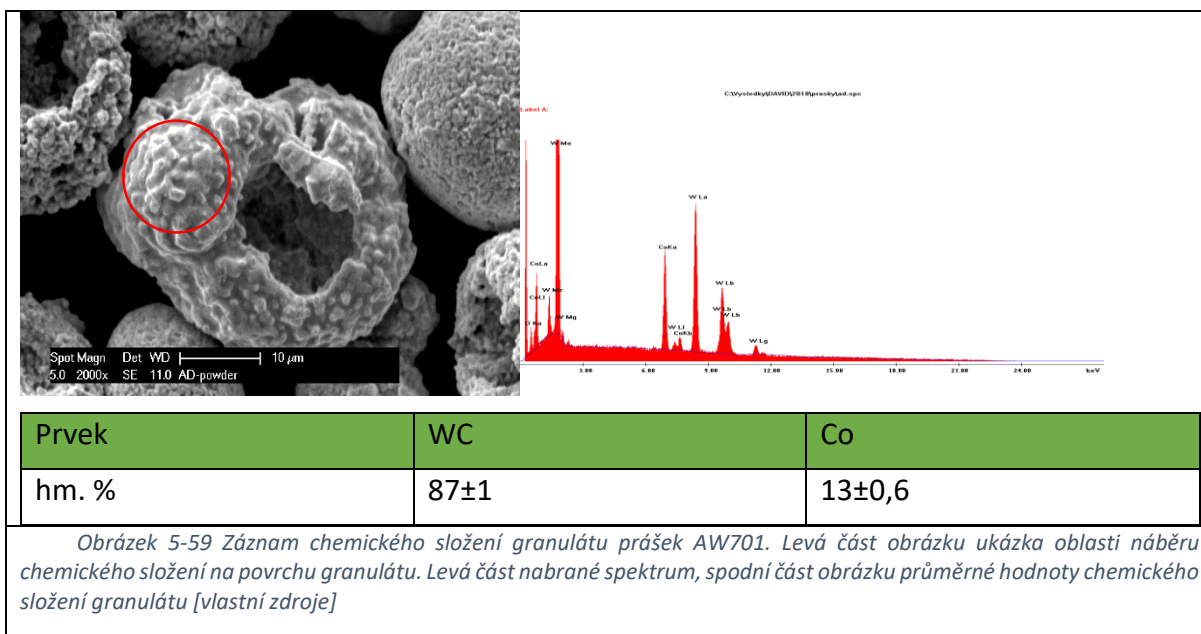
Obrázek 5-57 Granulát prášek AW701.. Levá část obrázku tvar částic prášku, střed obrázku, detail struktury povrchu granulátu, pravá část obrázku střed granulátu zachycený na příčném metalografickém výbrusu [vlastní zdroje]

Z obrázku výše je patrné, že prášková směs je tvořena slinutým granulátem WC-Co. Povrch granulátu je tvořen z velké části kavitami a krátery. Provedená BSE analýza na příčném metalografickém výbrusu, viz obr. 5-57 vpravo, a provedená metalografická analýza potvrdila přítomnost dvou strukturních fází WC a Co. Provedená RTG analýza dále potvrdila přítomnost fáze W_2C a $W_{0,2}Co_{0,8}$, viz obr. 5-58 níže.

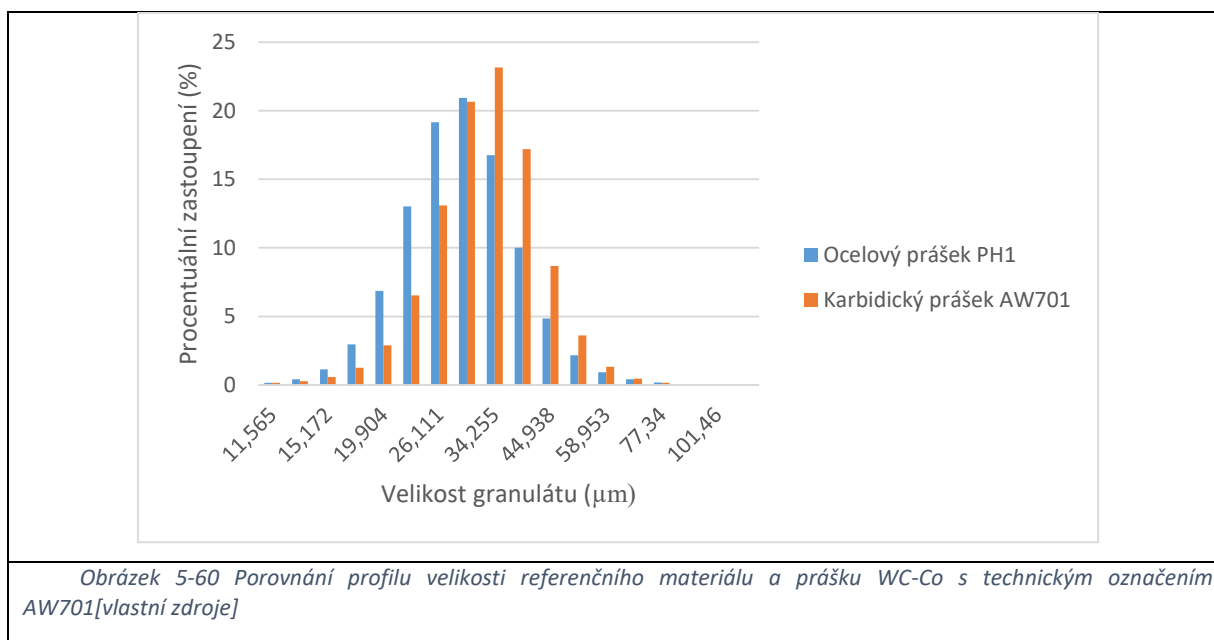


Obrázek 5-58 Levá část obrázku- Metalografický snímek strukturních fází. Leptáno na identifikaci fáze. Světlé oblasti pojivo Co, šedé oblasti zrna karbidu wolframu. Pravá část obrázku difraktogram pořízený na práškové směsi CTE50DF [vlastní zdroje]

Chemické složení granulátu bylo stanoveno za pomoci EDX analýzy. Tato analýza byla provedena na povrchu částic prášku a na jejich příčném metalografickém výbrusu, viz obr. 5-59.

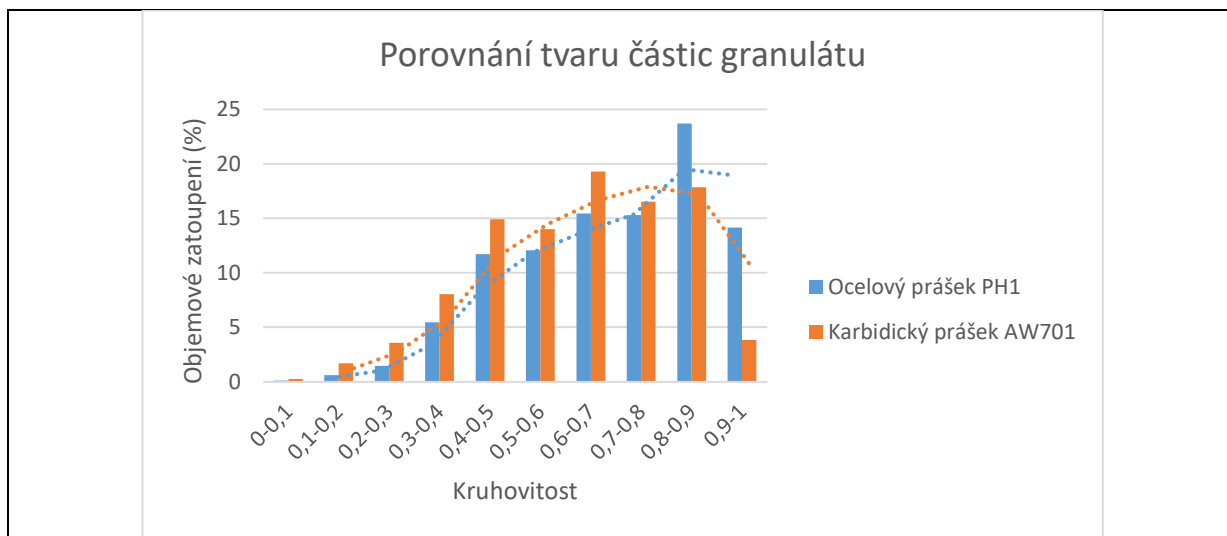


Součástí metalografické analýzy bylo stanovení profilu velikosti granulátu, viz obr. 5-60. Velikost granulátu byla stanovena na základě proměření velikosti částic granulátu na pořízených metalografických snímcích a to u každé granule ve dvou na sebe kolmých směrech. Výsledné hodnoty byly porovnány s velikostí granulí vzorku ocelového prášku, který byl pro tento experiment vybrán jako prášek komparační.

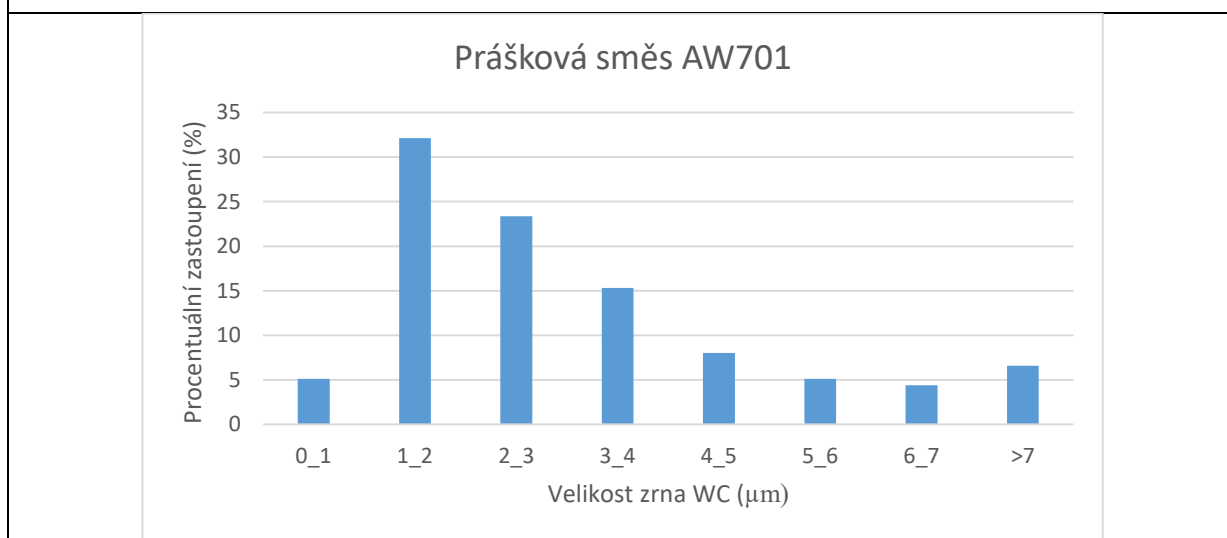


Z grafu výše je zřejmé, že profil velikosti částic granulátu je obdobný, jako u použitého referenčního ocelového prášku.

Kromě velikosti granulátu byla stanoven profil, respektive kruhovitosť granulátu a počáteční velikost zrna karbidu WC, viz obr. 5-61 a 5-62.



Obrázek 5-61 Porovnání kruhovitosti částic granulátu referenčního materiálu a karbidického prášku AW701 [vlastní zdroje]

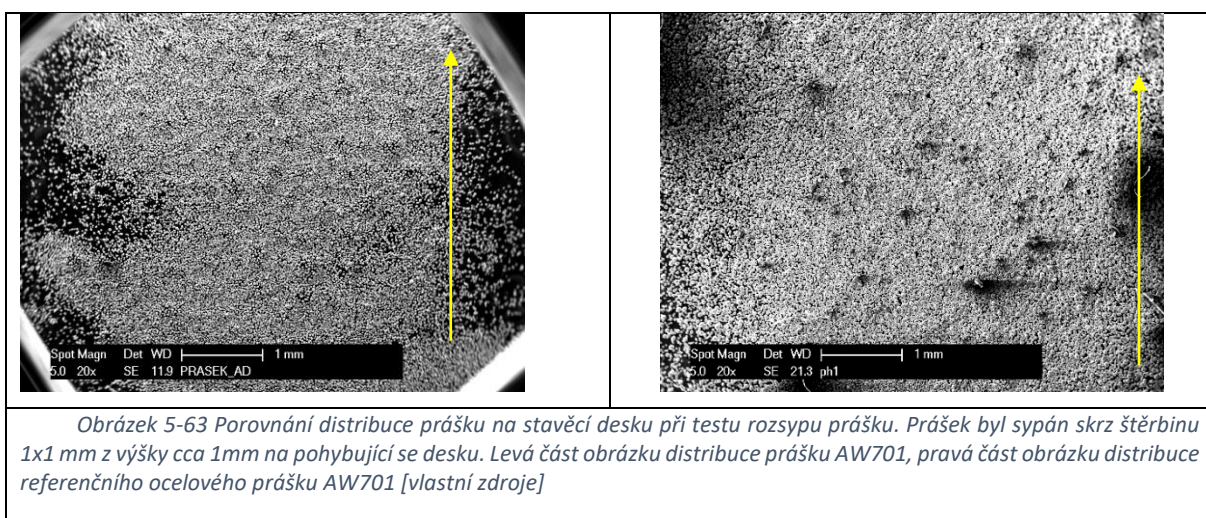


Obrázek 5-62 Grafické znázornění podílu velikostí zrna. Průměrná velikost zrna WC $6,2 \pm 1,99$ [vlastní zdroje]

Druhá část odebraného vzorku, který nebyl použit na metalografickou analýzu, a analýzu fázového složení byla použita na technologické zkoušky. Tyto zkoušky měly za cíl ověřit chování prášku při jeho dávkování na stavěcí desku aditivního zařízení a jeho schopnost tvorby rovnoměrné vrstvy bez necelistvostí. Za tímto účelem byl proveden test sypné a setřepné hustoty, tekutosti a rozlivu (rozsypu). Měření sypné hustoty a tekutosti vycházelo z technické normy ČSN EN ISO 4490. Výsledné hodnoty provedených technologických zkoušek byly opět porovnány s hodnotami zjištěnými u referenčního ocelového prášku PH1, viz tabulka 5-8 a obrázek 5-63.

Typ prášku	AW701	PH1
Tekutost (s/200g)	2,7±0,2	3,7±0,1
Sypná hustota (g/cm ³)	5,97±0,9	4,2±0,6
Setřepná hustota (g/cm ³)	7,29±1,1	4,6±0,7
Průměrná šířka rozsypu (mm)	4,6±0,5	3,5±0,5

Tabulka 5-8 Výsledky provedených experimentálních měření sypné hustoty, setřepné hustoty a tekutosti testovaných práškových směsí [vlastní zdroje]



Z výsledků uvedených výše je patrné, že prášková směs AW701 má na základě provedených technologických testů lepší hodnotu sypné hustoty a podobnou distribuci částic prášku na stavěcí desku aditivního zařízení jako má použitý referenční prášek PH1. Díky obdobnému profilu velikosti částic granulátu a podobné distribuci karbidického prášku na pracovní desku aditivního zařízení bylo možné při výrobě prototypových vzorků na aditivním zařízení použít redukční členy recouteru a tím omezit oblast nanášení materiálu tak, aby bylo s jednou dávkou materiálu vytvořit větší množství prototypových vzorků. Níže, viz tabulka 5-9, jsou shrnuty parametry, které byly použity pro zpracování této práškové směsi.

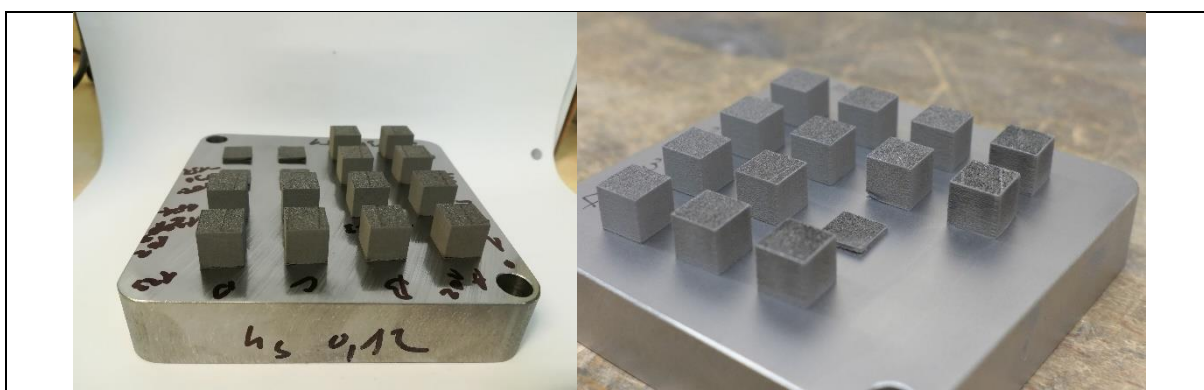
Prášková směs typ AW701			
Výkon laseru P (W)	40-250	Krok (W)	40
Skenovací rychlost (mm/s)	30-500	Tloušťka vrstvy prášku (μm)	100
Inertní atmosféra	N ₂	Velikost laserového spotu (mm)	0,12
Rozestup mezi vektory laseru (mm)	0,12	Skládání vektorů laseru	Lineární
Potočení vektorů pohybu laseru v nově nanesené vrstvě			+90 ⁰

Tabulka 5-9 Parametry nastavení aditivního zařízení typu SLM pro zpracování práškové směsi AW701 [vlastní zdroje]

Pod výše uvedenými parametry byly vyrobeny prototypové vzorky, u kterých byla provedena metalografická analýza a analýza jejich fázového složení, jejichž úkolem bylo:

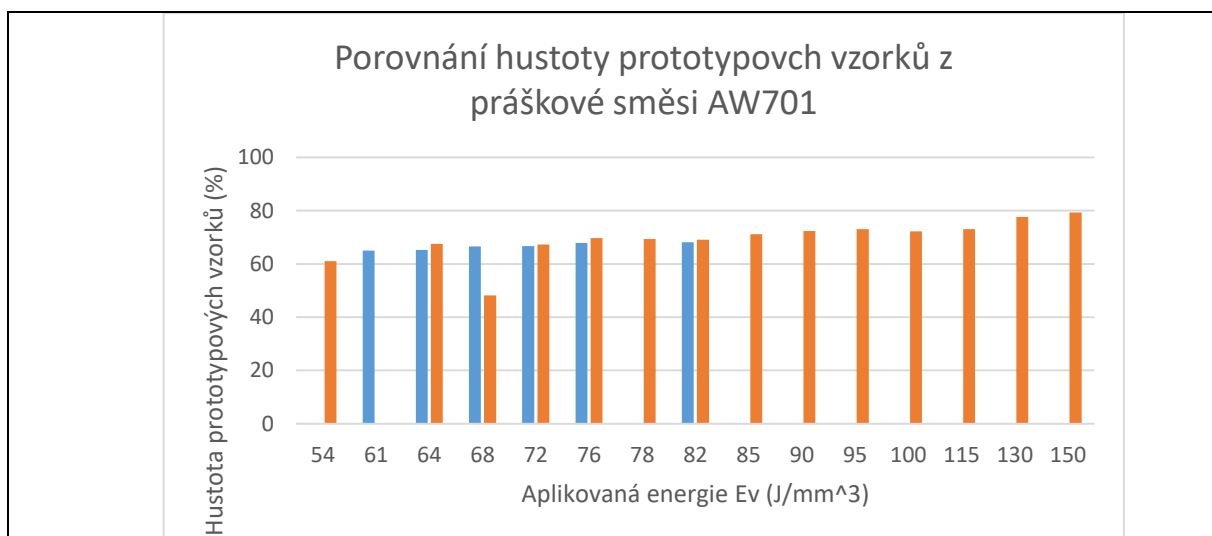
- Stanovit vliv parametrů zpracování práškové směsi na vývoj poréznosti, tj. objem pórů, typ pórů a jejich tvar ve struktuře vytvořených prototypových vzorků.
- Stanovit vliv parametrů zpracování práškové směsi na změny v chemickém a strukturním složení vytvořených prototypových vzorků.
- Stanovit vliv parametrů zpracování práškové směsi na vývoj mechanických vlastností vytvořených prototypových vzorků.

Po očištění a vyjmutí prototypových vzorků z aditivního zařízení bylo zjevné, že poréznost vzorků je v porovnání se vzorky vytištěnými v předchozí fázi experimentu výrazně nižší, viz obr. 5-64.



Obrázek 5-64 Obrázek ukazuje vzorky vytištěné z práškové směsi AW701 po jejich očištění a vyjmutí z pracovního prostoru aditivního zařízení. Z obrázků je patrné, že vzorky obsahují různé procento poréznosti podle toho, za jakých parametrů zpracování byly vzorky vyrobeny.

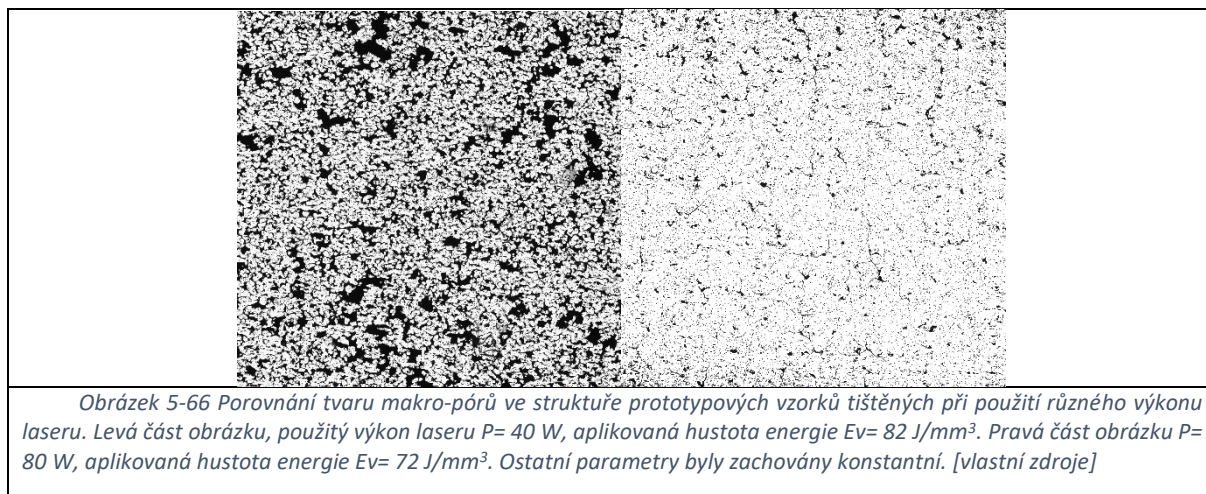
U prototypových vzorků byla nejprve změřena jejich hustota. Hustota vzorků byla vypočtena na základě jejich proměření a přesného převážení za pomoci metalografických vah Rad-Wag. Výsledné hodnoty jejich hustoty jsou shrnuty níže, viz obr. 5-65.



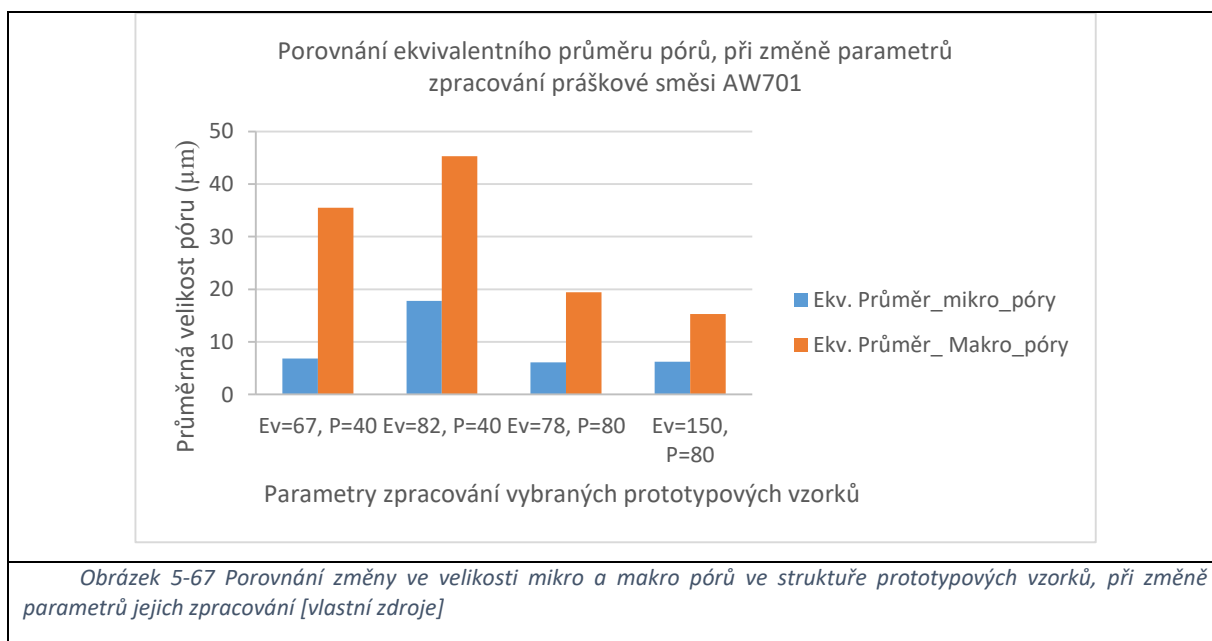
Obrázek 5-65 Závislost aplikované energie E_v na změnu hustoty prototypových vzorků vyrobených z práškové směsi AW701. Vzorky byly tištěny s použitím konstantním výkonem laseru a variabilní posuvovou rychlostí [vlastní zdroje]

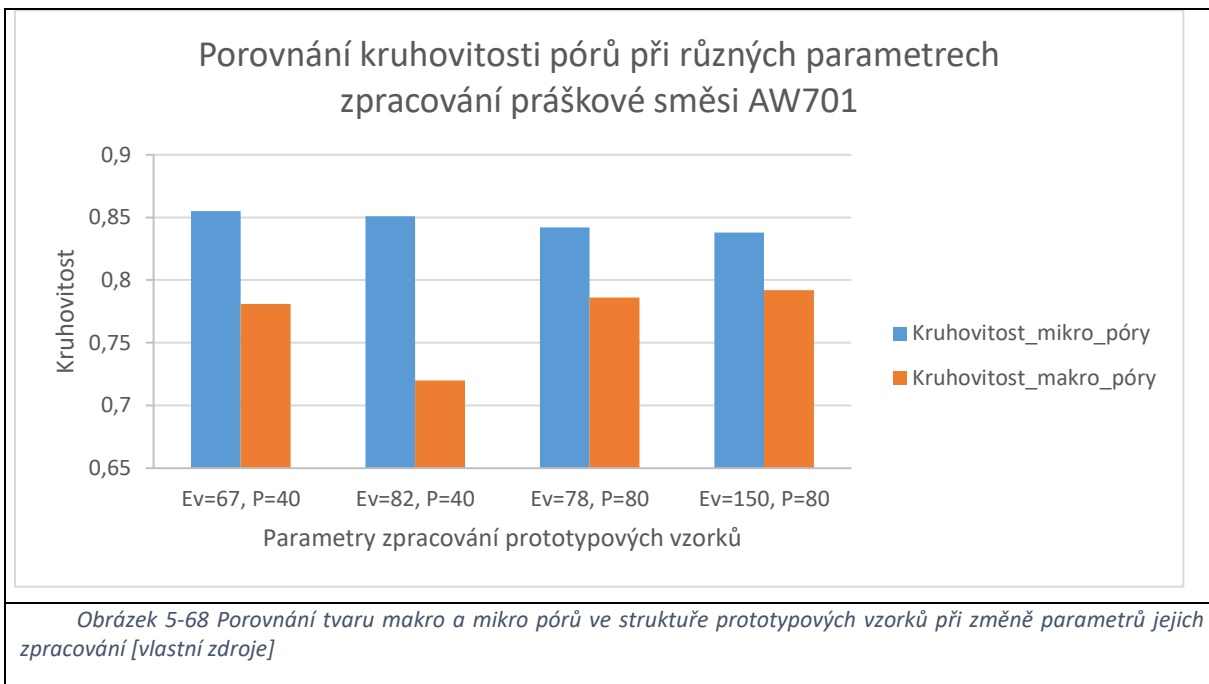
Z grafu výše, viz obr. 5-65, je patrné, jakým způsobem ovlivnila aplikovaná energie konečnou hustotu prototypových vzorků. V případě prototypových vzorků z této práškové směsi byl studován vývoj hustoty vzorků při použití nízkých výkonů laseru a redukovaných posuvových rychlostí laserového spotu. Z výsledku výše je patrné, že zvýšení výkonu laseru přináší zvýšení hustoty prototypového vzorku. Obdobně platí, že vyšší hustoty prototypového vzorku lze dosáhnout při snížení posuvové rychlosti laserového spotu. V obou případech dochází k prodloužení stabilizace tavné lázně, čímž dochází ke spojení mezi částicemi prášku ve větších plochách.

U všech analyzovaných prototypových vzorků byla pozorována poréznost, viz obr. 5-66.



Z grafu a metalografického snímku výše, je patrné, že při zvýšení hodnoty aplikovaného výkonu dochází i při nižších hodnotách aplikované energie k výraznému nárůstu v hustotě prototypového vzorku. To znamená, že při zvýšení aplikovaného výkonu může být použita vyšší rychlost pohybu laserového spotu. Kromě nižší hodnoty poréznosti došlo k redukci ve velikosti a tvaru detekovaných pórů, viz obr. 5-67 a 5-68.



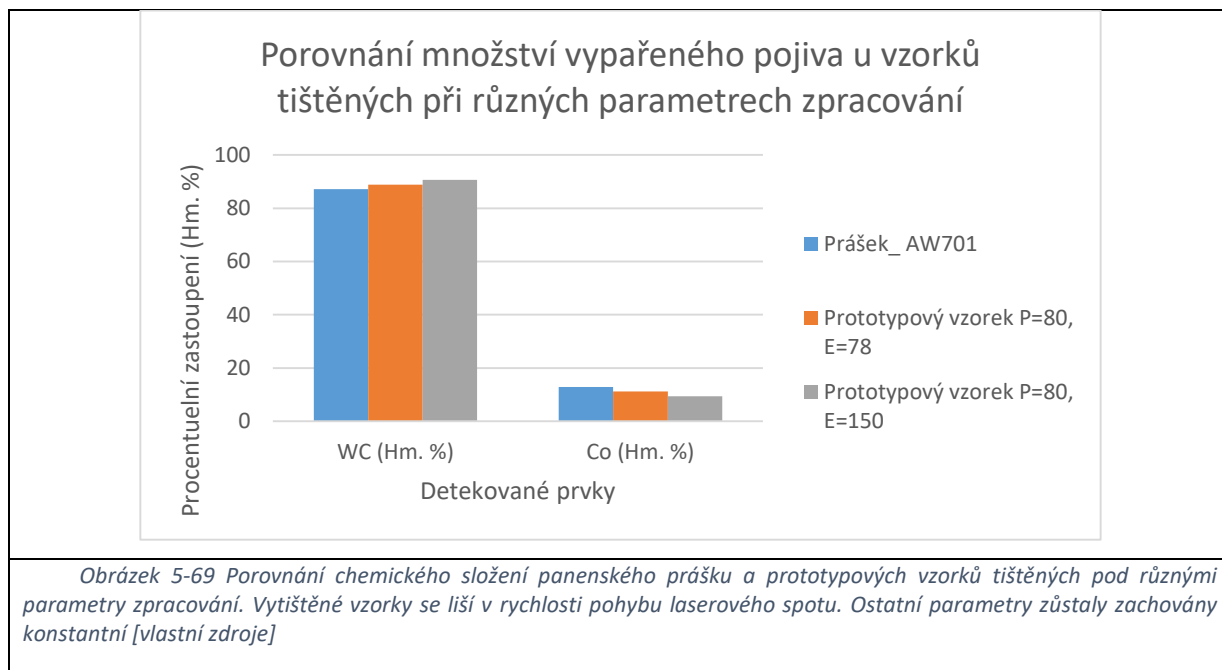


Z grafů výše, viz obr. 5-67 a 5-68 je patrný, trend vývoje ve velikosti a tvaru pórů, při změně aplikované energie v důsledku změny použitého výkonu laseru, rychlosti skenování nebo vzdálenosti mezi vektory pohybu laserového spotu. Obdobně jako u dříve analyzovaných práškových směsí dochází při zvýšení hodnoty aplikované energie k růstu v počtu spojení mezi částicemi práškové směsi.

Typy analyzovaných pórů bylo možné opět rozdělit do tří skupin a to na póry uzavřené kruhového typu, jejichž velikost se pohybovala do 10 μm . Póry nepravidelného tvaru, které se vyskytovaly při aplikovaném výkonu 40 W u všech analyzovaných vzorků v této sérii. Tyto póry měly velikost v řádu desítek až stovek mikrometrů. Třetím typem necelistvostí byly trhliny. Tento typ defektu byl detekován primárně u vzorků vytvořených při aplikovaném výkonu 80 W. Důvody vzniku těchto pórů byly popsány při hodnocení prototypových vzorků z práškové směsi CTE50DF.

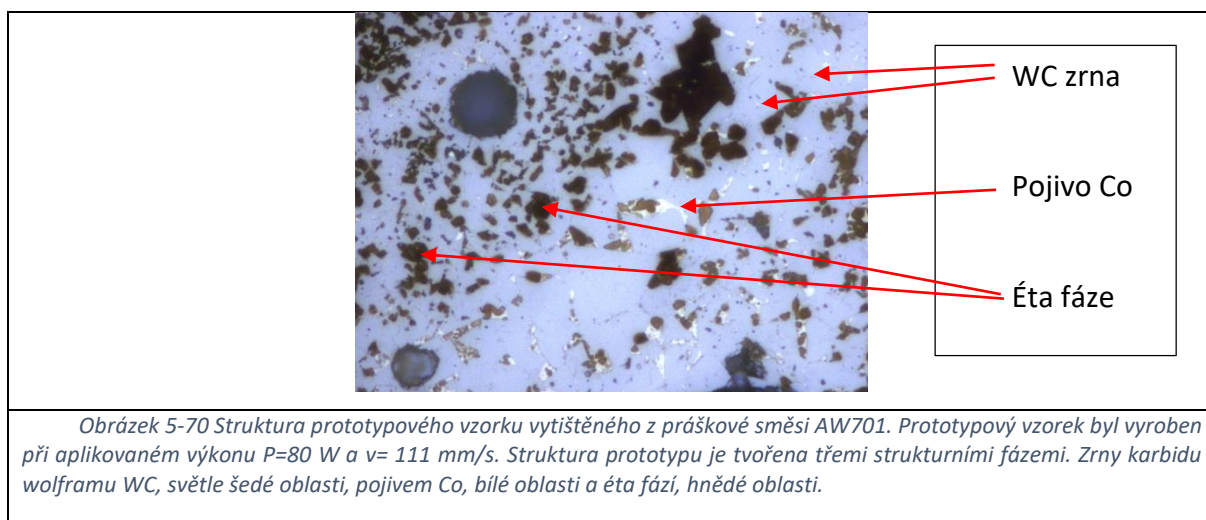
Důležitým faktorem, který se podílí na vývoji porézности prototypového výrobku, je množství vypařeného pojiva. Jak bylo již uvedeno, množství vypařeného pojiva je závislé na maximální teplotě, které je při procesu zpracování práškové směsi dosaženo a době po kterou si slinovaný systém tuto teplotu udrží.

Níže, viz obr. 5-69 je uveden graf, který porovnává množství vypařeného pojiva u prototypových vzorků vytištěných pod různými zpracování použité práškové směsi.

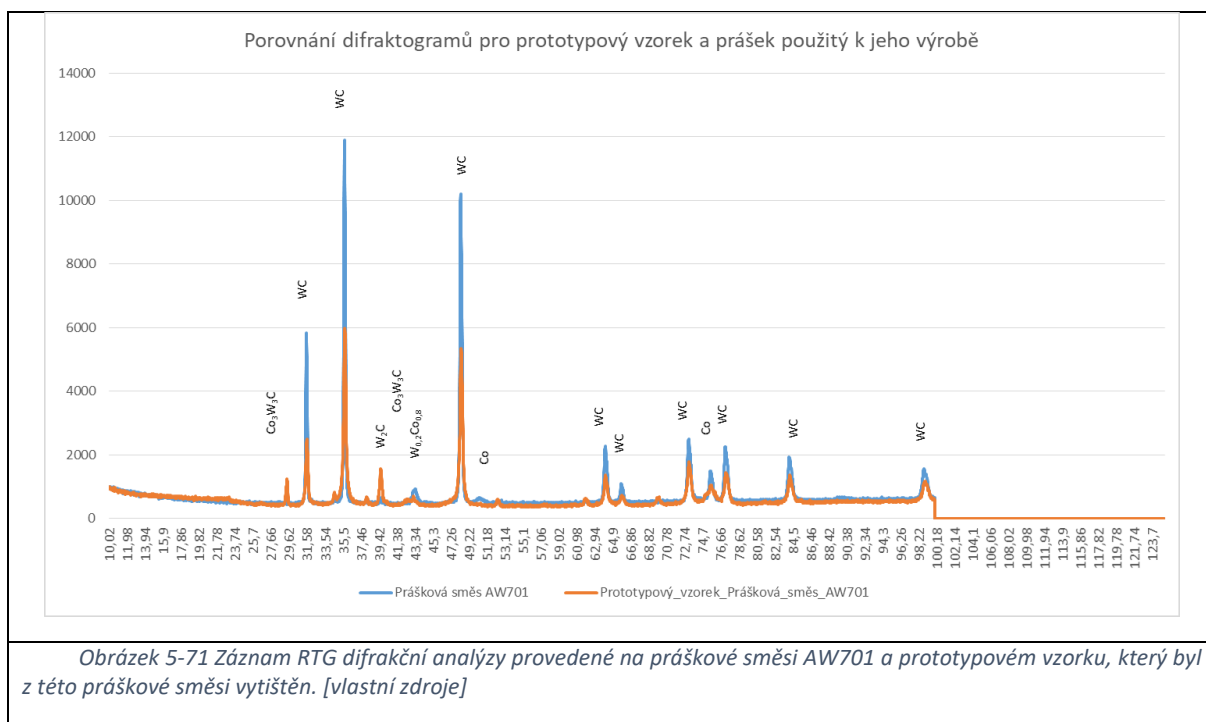


Z výše uvedeného grafu, viz obr. 5-69, vyplývá obdobně, jako v případě prototypů vyrobených z práškové směsi SD251, že stejně jako při zvýšení výkonu laserového spotu, dochází naopak při snížení rychlosti pohybu laserového spotu ke zvýšení podílu vypařeného pojiva.

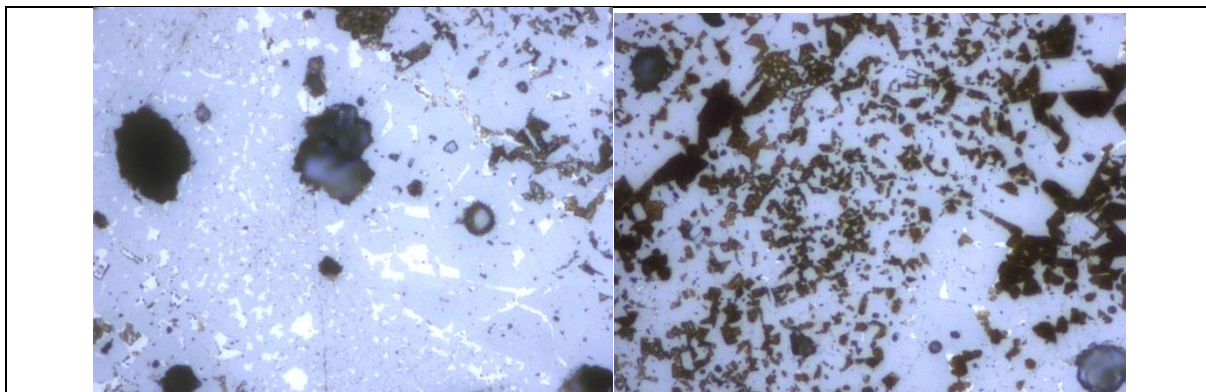
Po analýze vzorků v neleptaném stavu, došlo k vyvolání jejich struktury. Cílem tohoto kroku bylo vyhodnotit rozložení strukturních fází ve struktuře tištěných vzorků, viz obr. 5-52 a 5-70 níže.



Provedená metalografická analýza prokázala u vzorků tištěných za různých parametrů, vznik tzv. éta fáze, viz obr. 5-70. Existence této strukturní fáze byla u prototypových vzorků potvrzena RTG difrakční analýzou, viz obr. 5-71.

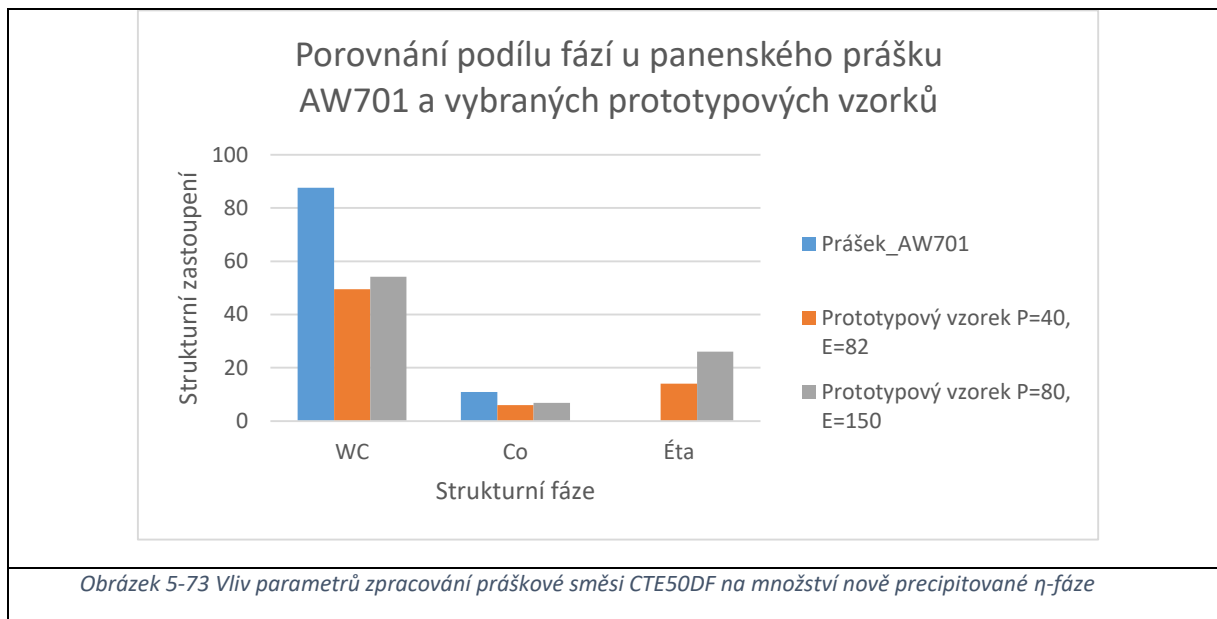


Z výsledků uvedených výše vyplývá, že během tisku vzorků došlo k difúzi uhlíku a wolframu do roztaveného pojiva. Díky tomu došlo k distorzi krystalové mřížky kobaltu a vzniku nové strukturní fáze $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. U prototypových vzorků byla sledována závislost podílu nově vzniklé éta fáze při změně parametrů zpracování prototypových vzorků, viz obr. 5-72 níže.



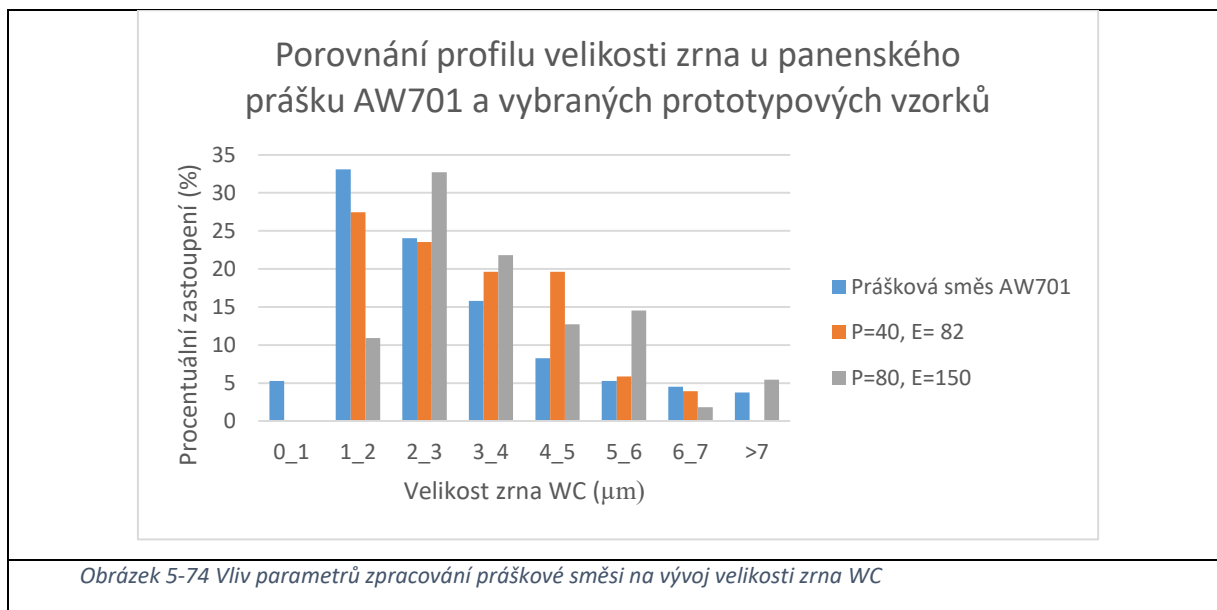
Obrázek 5-72 Vývoj strukturních fází při změně aplikované hustoty energie E_v , v důsledku změny hodnoty aplikovaného výkonu P (W) a skenovací rychlosti v (mm/s). Levá část obrázku vzorek tištěný při výkonu $P=40$ W , rychlost skenování $v=203$ mm/s . Pravá část obrázku vzorek tištěný při výkonu $P=80$ W , rychlost skenování $v=111$ mm/s .

Z výše uvedeného vyplývá, že při zvýšení aplikovaného výkonu, respektive aplikované hustoty energie E_v , dochází k objemovému růstu éta fáze. Tato změna je zachycena na grafu níže, viz obr. 5-73.

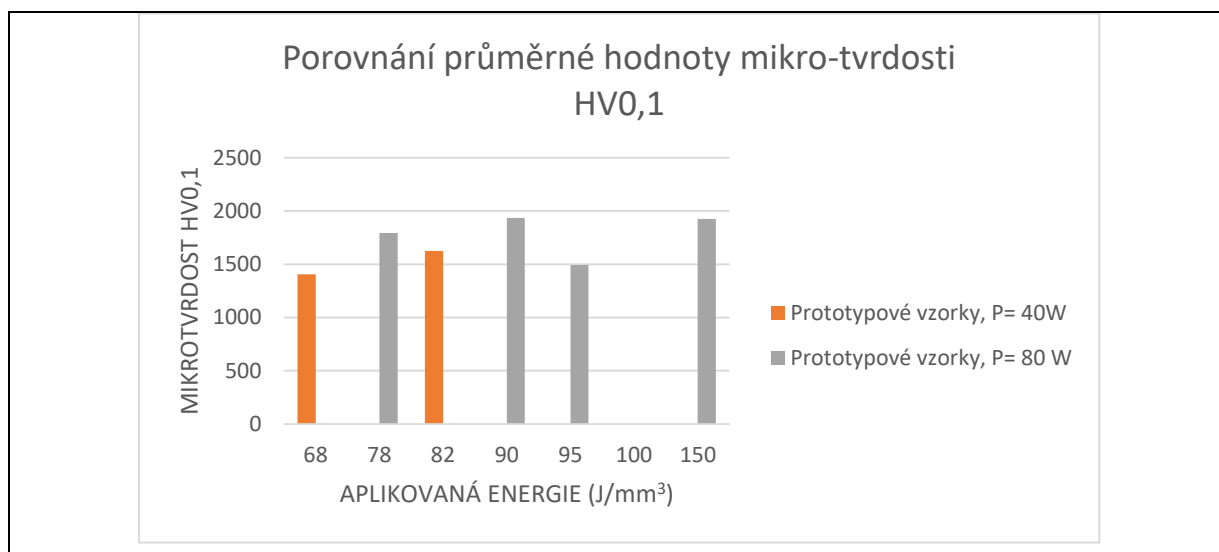


Vznik nových strukturálních fází a objemový růst fáze éta, včetně vypařování pojiva a růstu WC zrn, viz obr. 5-74 a tabulka 5-10, ovlivnil vývoj porézности u vytištěných prototypových vzorků.

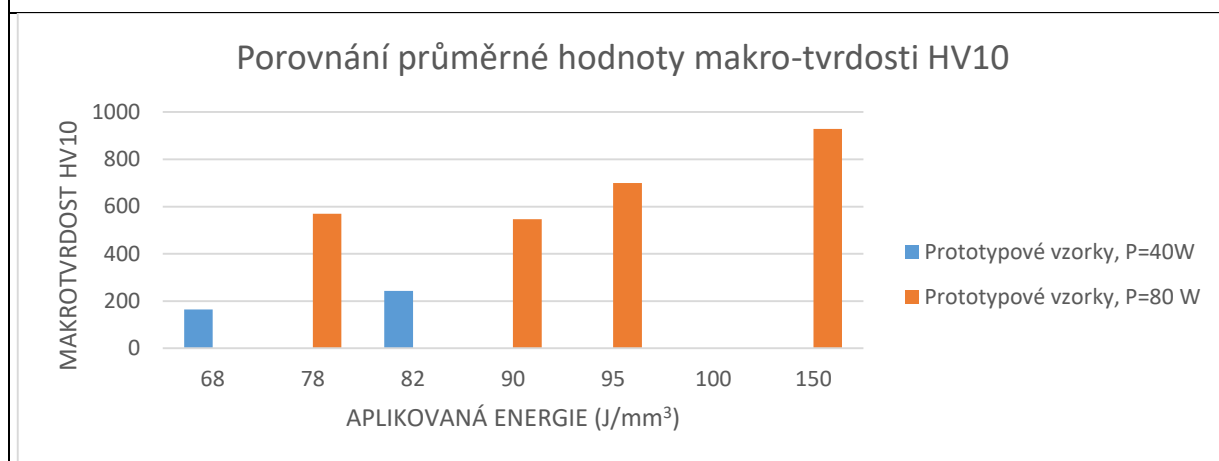
Porézность vzorků, změny v objemu strukturálních fází, jejich růst nebo vypařování se podílely na výsledných mechanických vlastnostech vytištěných prototypových vzorků.



Níže, viz obr. 5-75 a 5-76, jsou uvedeny výsledky z měření tvrdosti při různých hodnotách zatížení a to 0,980 N a 98,07 N. Cílem měření tvrdosti při zatížení 0,980 N bylo eliminovat vliv makro-pórů na výslednou tvrdost prototypových vzorků. Místa měření byla vybrána náhodně, tak aby výsledná tvrdost vypovídala o celkovém strukturálním složení vzorků. Při měření HV10 bylo snahou ověřit tuhost vazby mezi slinovanými částicemi prášku, tj. to jakým způsobem změna velikosti makro-pórů ovlivňuje výslednou tvrdost vytvořeného prototypového vzorku.



Obrázek 5-75 Porovnání mikro-tvrdomosti HV0,1, u vzorků tištěných za různých parametrů jejich zpracování



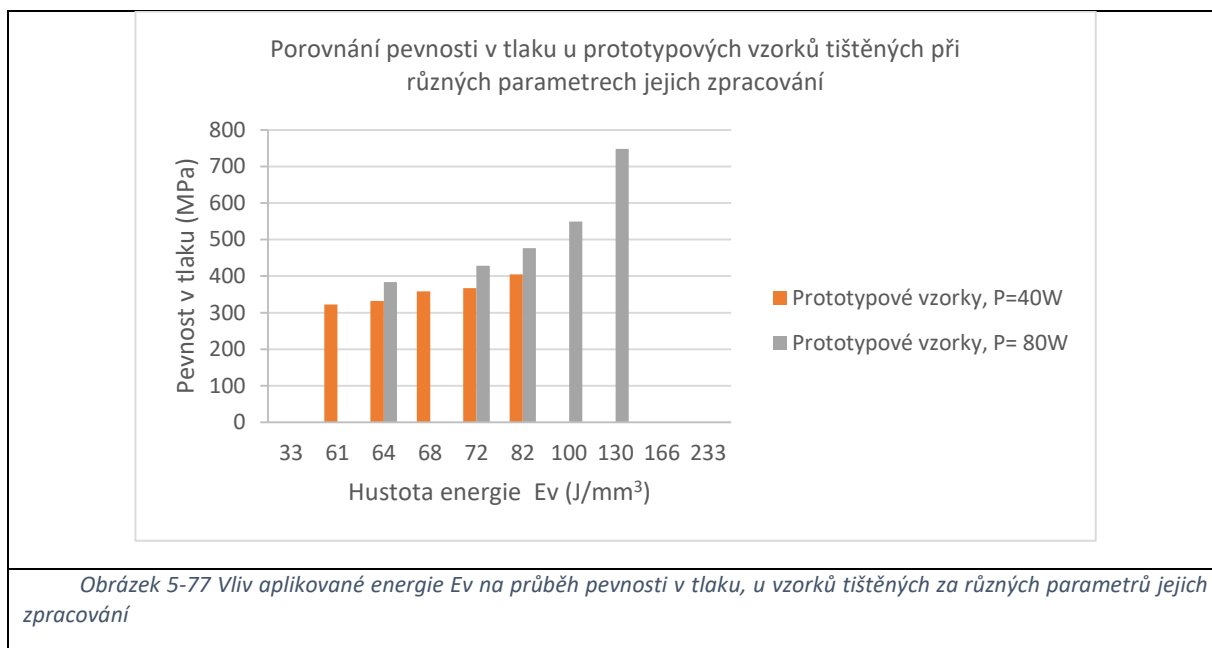
Obrázek 5-76 Porovnání makro-tvrdomosti HV10, u vzorků tištěných za různých parametrů jejich zpracování

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že při změně parametrů zpracování prototypových vzorků došlo ke změně jejich tvrdosti. Výsledky výše byly značně ovlivněny vnitřní porézností vzorků. Z grafů je patrné, že při zvýšení aplikovaného výkonu roste odpor materiálu prototypového vzorku výši vnějšímu zatížení. Tento fakt je spojen s redukcí velikosti a objemu makro-pórů ve struktuře tištěných vzorků, viz obr. 5-76. Měření tvrdosti bylo stejně jako v předešlých případech do značné míry ovlivněno vzorků. Tato skutečnost se projevila na směrodatných odchylnkách provedených měření, viz tabulka 5-10 níže.

Vzorek	Průměrná hodnota tvrdosti HV0,1	Průměrná hodnota tvrdosti HV10	Průměrná velikost zrna WC u prášku	Průměrná velikost zrna WC u prototypového vzorku
P40e82	1656±256	240±112	2,9±1,89	3,13±1,4
P80E150	1927±200	929±171	2,9±1,89	3,8±2,59

Tabulka 5-10 Porovnání mechanických vlastností prototypových vzorků a hodnot velikosti zrna WC u prášku AW701 a vytištěných prototypových vzorků

Kromě měření tvrdosti bylo provedeno měření pevnosti v tlaku. Cílem této zkoušky bylo stejně jako v případě prototypových vzorků z práškové směsi CTE50DF analyzovat pevnost vazby mezi částicemi slinovaného prášku, viz obr. 5-77.



Z výše uvedených výsledků, je patrné, že při zvýšení aplikované energie E_v dochází k nárůstu v pevnosti v tlaku. Tato skutečnost je dána růstem vazby mezi částicemi prášku, tzv. krčku a snížením objemu mikro-pórů ve struktuře prototypových vzorků. Kromě toho jsou výsledné hodnoty pevnosti v tlaku ovlivněny zaznamenanými strukturálními změnami.

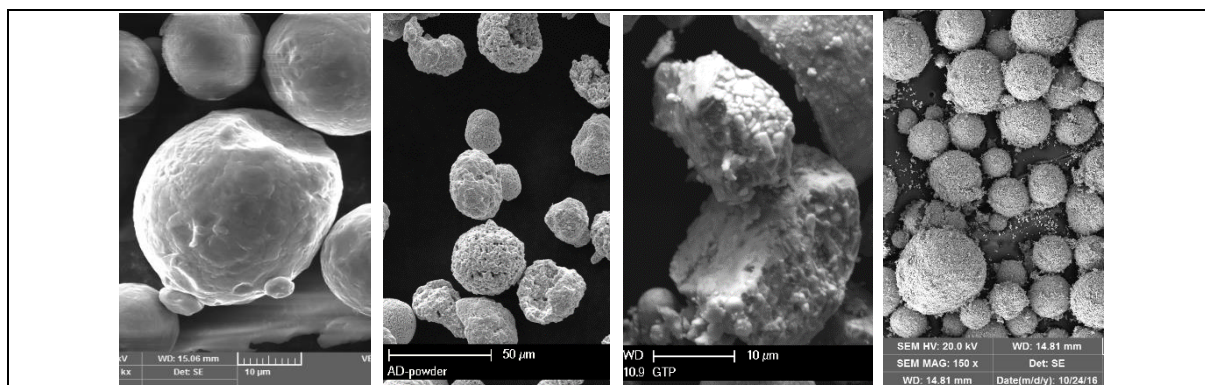
5.5 Závěrečné zhodnocení

Níže jsou shrnuty dosažené výsledky této disertační práce. Hlavním cílem bylo vyhodnotit aplikovatelnost tří různých typů karbidických práškových směsí pro aditivní technologii SLM. K tomuto účelu bylo nutné zhodnotit, jejich strukturu a změny, ke kterým u nich došlo při jejich zpracování různými parametry aditivní technologií SLM.

5.5.1 Analyzované práškové směsi

Z hlediska technologických vlastností analyzovaných práškových směsí je pro aditivní technologii SLM nejvhodnější prášková směs s označením AW701. Tato prášková směs vykazovala obdobnou, respektive lepší hodnotu tekutosti a rozlivu prášku oproti referenčnímu materiálu, ocelovému prášku PH1 a dále uvažované karbidické směsi SD251 a CTE50DF. Průměrná hodnota tekutosti 200 gramů směsi AW701 byla 2,7 sekundy. Tato hodnota je o cca 8% lepší než v případě práškové směsi SD251, o cca 37% lepší, než v případě referenčního prášku a o cca 170% lepší, než v případě práškové směsi CTE50DF. Kromě toho vykazoval materiál AW701 při zkoušce jeho rozsypu na stavěcí desku nejvyšší šířku a celistvost vytvořené stopy. Průměrná šířka vytvořené stopy se pohybovala okolo 4,6 mm. Tato hodnota byla o cca 24% vyšší, jak v případě referenčního prášku, o cca 41% vyšší, jak u práškové směsi CTE50DF a o cca 59% vyšší, jak u práškové směsi SD251.

Prášková směs AW701 vykazovala tyto lepší technologické vlastnosti oproti ostatním materiálům i přes to, že povrch částic tohoto prášku nebyl dokonale hladký, ale byl tvořen kavitami a krátery, viz obr. 5-78.



Obrázek 5-78 Porovnání struktury povrchu analyzovaných práškových směsí. Snímek první zleva, referenční prášek PH1, Snímek druhý zleva, prášková směs AW701, Snímek třetí zleva, prášková směs SD251, Snímek čtvrtý zleva prášková směs CTE50DF

Oproti práškové směsi SD251 a CTE50DF, vykazovala prášková směs obdobné rozložení velikosti částic prášku, jako bylo zjištěno u referenčního ocelového prášku. Průměrná velikost částic práškové směsi AW701 se pohybovala kolem $30 \pm 8,1 \mu\text{m}$, u referenčního materiálu se tato hodnota pohybovala kolem $29 \pm 8,3 \mu\text{m}$. U práškové směsi SD251 byla průměrná hodnota velikosti částic prášku menší, než v případě referenčního materiálu a práškové směsi AW701. Průměrná hodnota se pohybovala kolem $17,5 \pm 5,9 \mu\text{m}$. Oproti tomu U práškové směsi CTE50DF byla zjištěna vyšší hodnota průměrné velikosti částic prášku. Tato hodnota se pohybovala kolem $240 \pm 74 \mu\text{m}$.

Z výše uvedených výsledků vyplývá, jakým způsobem ovlivňuje velikost částic prášku jejich tekutost, kdy vyšších hodnot sypné hustoty bylo dosaženo u jemnějších práškových směsí. U analyzované práškové směsi SD251 však docházelo během jejího sypání k zasekávání

v odměrném trychtýři. Tato skutečnost byla spojena s nepravidelným tvarem částic prášku této směsi. Kdy díky nepravidelnému tvaru částic prášku docházelo k intenzivnějšímu tření mezi částicemi prášku z důvodu zvětšení styčné plochy mezi nimi. Ostatní analyzované práškové směsi se svým tvarem částic blížily tvaru částic referenčního materiálu, u kterého byl tvar částic téměř dokonale kulovitý.

Důvodem, proč byla zjištěna lepší hodnota sypné hustoty a rozsypu prášku na stavěcí desku aditivního zařízení u práškové směsi AW701 oproti referenčnímu materiálu může být spojen s nižším podílem zbytkové vlhkosti u této směsi. Zbytková vlhkost způsobuje iniciaci slabých fyzikálních Van der Waalsových vazeb a vazeb vodíkovými můstky v místě dotyku částic prášku. Díky tomu potom částice tvoří aglomeráty obdobně, jako se stalo v případě částic práškové směsi CTE50DF, viz obr. 5-78 výše a díky tomu je potom zhoršena jejich průchodnost skrz dávkovací systém aditivního zařízení.

Rozdíly ve struktuře analyzovaných prášků byly ovlivněny technologií, která byla použita k jejich výrobě. Díky rozdílným technologiím zpracování práškových směsí WC-Co, se tyto směsi lišily svým fázovým složením.

U práškové směsi CTE50DF, byla RTG analýzou a provedenou metalografickou analýzou zjištěna přítomnost dvou strukturních fází. Těmito fázemi byl kobalt Co a mono-karbid wolframu WC. U ostatních práškových směsí AW701 a SD251, byla zjištěna kromě těchto dvou strukturních fází přítomnost intermetalické fáze $W_{0,2}Co_{0,8}$ a strukturní fáze W_2C . U práškové směsi SD251, byla kromě těchto dalších dvou fází, detekována tzv. éta fáze Co_3W_3C .

Kromě rozdílů ve fázovém složení analyzovaných práškových směsí, se prášková směs CTE50DF, lišila svým chemickým složením. Tato směs byla tvořena cca 34 Hm. % pojivem kobaltem. Ostatní dvě práškové směsi obsahovaly přibližně 12 Hm. % pojiva kobaltu. U práškové směsi SD251, byl v důsledku odstranění části frakce zrna před jejím zpracováním, doplněn jeho objem o referenční práškový materiál.

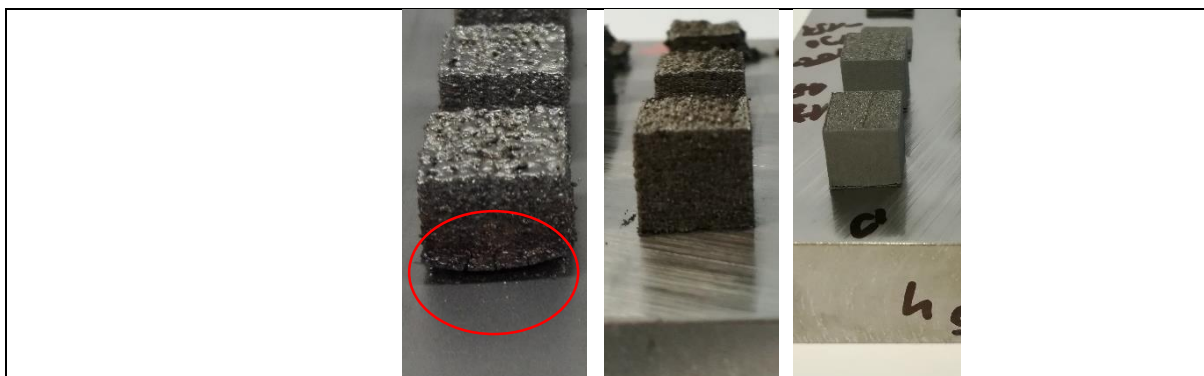
Analyzované prototypové vzorky

Z analyzovaných práškových směsí v první části této disertační práce, byly vytvořeny prototypové vzorky pod různými parametry jejich zpracování. Cílem provedených analýz, bylo vyhodnotit, jakým způsobem ovlivňuje kvalita vstupních surovin a použité parametry k jejich zpracování jejich konečné vlastnosti.

Na základě provedených experimentů s analyzovanými prototypovými vzorky, lze uvést následující:

Konečná struktura a mechanické vlastnosti prototypových vzorků do velké míry závisely na vlastnostech použité práškové směsi. Díky nerovnoměrnému nanášení vrstvy prášku, při výrobě prototypových vzorků z práškové směsi SD251 a CTE50DF docházelo ke špatnému propojení nanášených vrstev prášku. Díky tomu docházelo k propadům nanášené vrstvy prášku a to potom ve svém důsledku ovlivnilo konečnou porozitu vytvořených prototypů.

U prototypových vzorků z práškové směsi CTE50DF, docházelo k výrazné delaminaci vzorků od stavěcí desky. U prototypových vzorků tištěných za podobných parametrů z práškové směsi SD251 a AW701 k tomuto jevu docházelo také avšak ne v takové míře, viz obr. 5-79.



Obrázek 5-79 Porovnání stupně delaminace vzorků tištěných z různých typů práškových směsí WC-Co. Snímek první zleva, prototypový vzorek vytištěný z práškové směsi CTE50DF. Snímek uprostřed, prototypový vzorek tištěný z práškové směsi SD251PH1. Snímek vpravo, prototypový vzorek tištěný z práškové směsi AW701

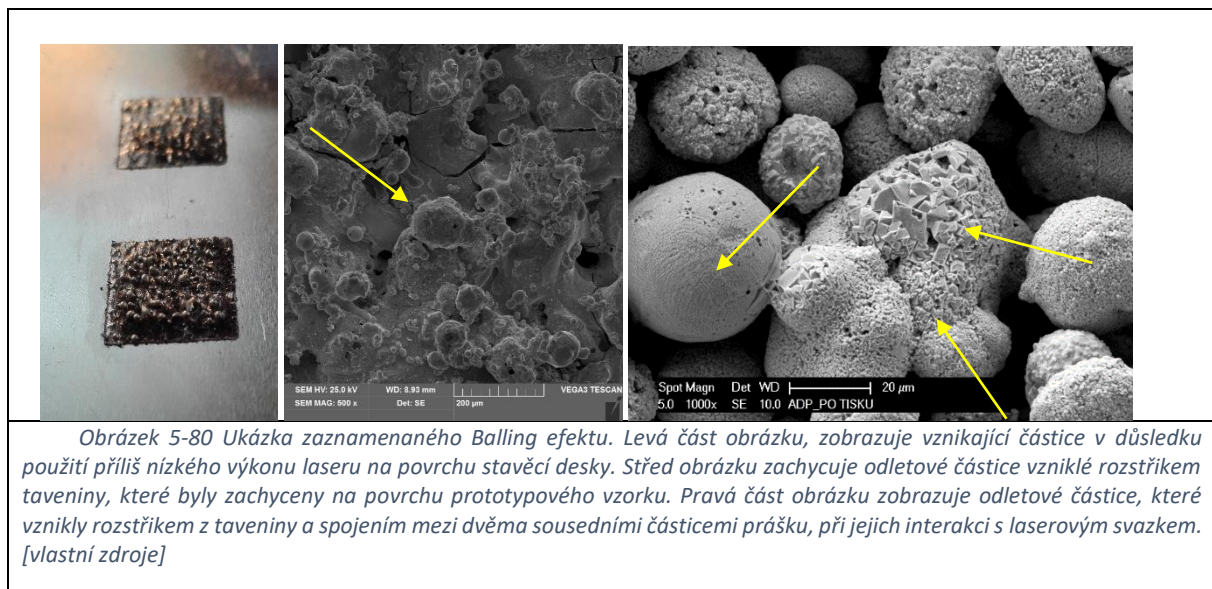
Stupeň delaminace vzorků od stavěcí desky bylo možné ovlivnit snížením výkonu laseru a rastrovací rychlosti laserového spotu, kdy snížením zejména rychlosti pohybu laserového spotu dochází k prodloužení času, po který je struktura prášku roztavena a snižuje se rychlost, s jakou struktura opět chladne a tuhne. To potom vede ke snížení teplotního gradientu a redukci vznikajících zbytkových napětí ve struktuře prototypových vzorků. Vyvolaná teplotní zbytková napětí vedou k objemovým změnám, delaminaci vzorků od stavěcí desky aditivního zařízení a nárůstu v jejich poréznosti.

K delaminaci vzorků vytvořených z práškové směsi AW701 přispěla větší tloušťka nanesené vrstvy prášku, která byla v jejím případě 100 μm oproti 40 μm , které byly použity při výrobě vzorků z práškové směsi SD251 a AW701.

U prototypových vzorků z práškových směsí CTE50DF a SD251 bylo během procesu jejich zpracování pozorován vysoký podíl vypařeného materiálu a vysoký podíl odlétajících částic z místa interakce laseru z práškovým materiálem.

Jev, při kterém vznikají tyto odletující částice, se nazývá tzv. Balling efekt. Rozsah tohoto jevu je ovlivněn chemickým složením částic prášku a jejich geometrickými a fyzikálními vlastnostmi.[49] Kromě nich je závislý na parametrech použitých ke zpracování práškových směsí.

Analýza odletového materiálu a povrchu vytvořených prototypových vzorků, viz obr. 5-80 prokázala přítomnost těchto částic respektive tohoto jevu při zpracování práškových směsí WC-Co.



Tento jev vznikl v těch případech, kdy byl špatně nastaven použitý výkon laserového spotu nebo jeho rychlost pohybu, viz obr. 5-80. V případě, že byl použit nízký výkon laseru, došlo mezi částicemi prášku pouze k bodovému spojení, z důvodu dosažení příliš nízké teploty v oblasti interakce laseru s práškovým ložem. V případě použití vysoké rychlosti pohybu laserového spotu a při dostatečném množství vytvořené kapalně fáze, tj. při použití dostatečného výkonu laseru, došlo z důvodu působících povrchových napětí na rozhraní kapalně fáze a okolí k tvorbě kuliček odletujících z místa pohybu laserového spotu. Množství těchto částic pak bylo tím větší, čím vyšší byla rychlost pohybu laserového spotu.

Z odborné literatury plyne, že kromě výše zaznamenaného, je uvedený efekt ovlivněn množstvím kyslíku, který je vázán v částicích prášku ve formě zbytkové vlhkosti nebo jeho zbytkovým objemem v pracovní komoře aditivního zařízení.[49-51]

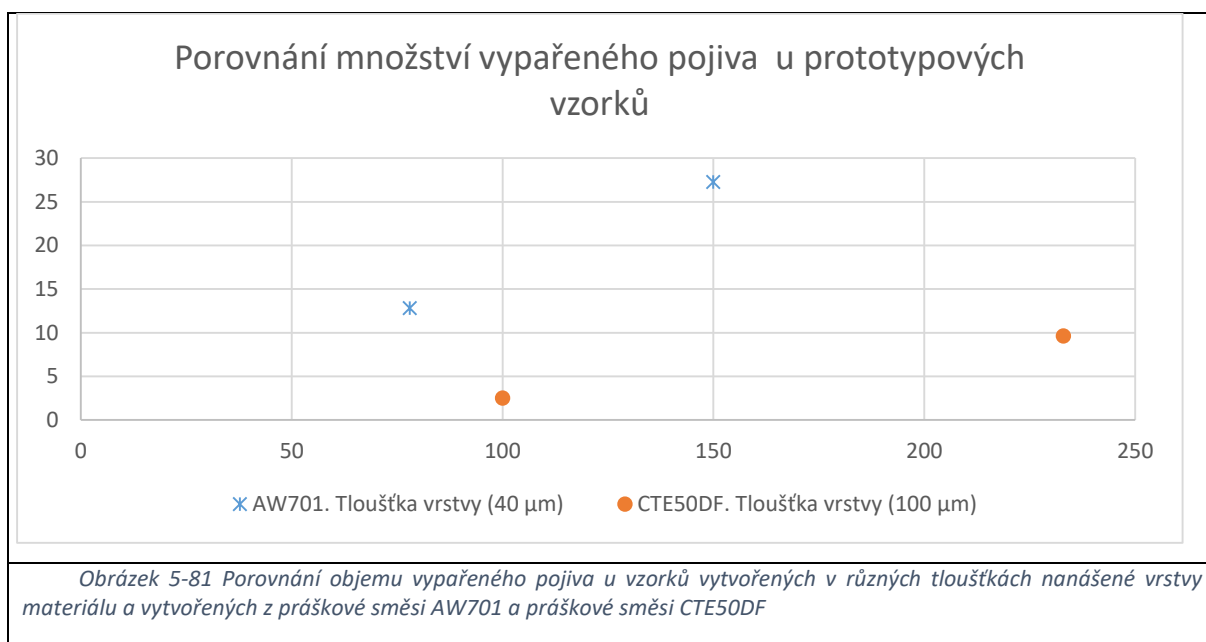
Na základě metalografické analýzy a analýzy mechanických vlastností prototypových vzorků vyrobených z práškové směsi CTE50DF ve dvou odlišných ochranných atmosférách (argonu a dusíku), bylo rozhodnuto o tom, že prototypové vzorky z práškové směsi SD251 a AW701, budou vyrobeny pod ochrannou atmosférou dusíku. K tomuto kroku vedla skutečnost, že při metalografické analýze vzorků, byl u vzorků tištěných v atmosféře dusíku zjištěn nižší podíl mikro-pórů v objemu tištěných vzorků o cca 15 %. To se potom projevilo při analýze jejich mechanických vlastností, kdy například při Impact testu byla zjištěna vyšší odolnost prototypů vůči opakovanému silovému namáhání. Vytvořené krátery v případě vzorků tištěných v atmosféře dusíku byly o cca 45 % menší než v případě kráterů, které byly vytvořeny na vzorcích tištěných v atmosféře argonu. Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že argon jako zcela inertní plyn vyvozeným tlakem na stěnu póru, takto pór během tuhnutí taveniny stabilizuje. Dusík oproti tomu díky své atomové hmotnosti a díky tomu, že není plynem inertním, nepůsobí tak velkým tlakem na stěnu póru a tím umožňuje jeho uzavírání.

Vysoká poréznost vytvořených prototypových vzorků se odvíjela kromě parametrů, které byly použity k jejich zpracování, od vlastností použité práškové směsi. Nejnižší hodnota poréznosti byla zaznamenána u vzorků tištěných z práškové směsi AW701. U těchto vzorků se podařilo docílit snížení poréznosti, na hodnotu 21 %. U práškové směsi CTE50DF se podařilo dosáhnout snížení poréznosti na hodnotu 29 %. Nejmenšího nárůstu v hustotě vzorků se

podarilo docílit u prototypů tištěných z práškové směsi SD251, kde se konečná hodnota poréznosti pohybovala kolem 37 %.

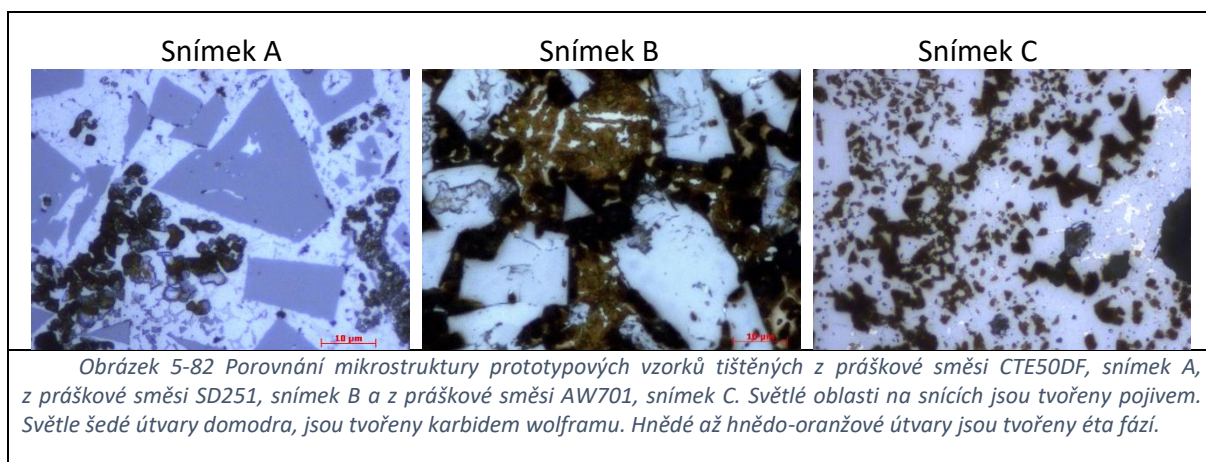
Vysoká poréznost analyzovaných vzorků souvisí se strukturními změnami, ke kterým během zpracování jednotlivých práškových směsí docházelo.

Při interakci laserového svazku s částicemi prášku docházelo zaprvé k vypařování pojiva. Množství vypařeného pojiva záviselo na parametrech, které byly použity ke zpracování práškové směsi. Kromě toho, bylo vypařené množství pojiva závislé na jeho objemu ve slinovaném systému a na jeho vazbě s ostatními strukturními fázemi. Množství vypařeného pojiva se pohybovalo od 2,5 Hm. % do cca 27 Hm. %. Nižší hodnoty vypařeného pojiva Co, byly změřeny u vzorků z práškové směsi CTE50DF. To bylo dáno jednak jeho větším objemovým zastoupením a také tím, že byl materiál nanášen na stavěcí desku zařízení ve větších tloušťkách. Při zmenšení tloušťky nanášeného materiálu stoupl objem vypařeného materiálu a to i přes použití nižších hodnot aplikovaného výkonu, viz obr. 5-81 níže. Tento jev je možné vysvětlit, tím, že energie vložená laserem je při větších tloušťkách nanášené vrstvy rozložena do většího objemu materiálu. Díky tomu je maximální teplota, které je při procesu zpracování práškové směsi dosaženo nižší, a proto nedochází k tak výraznému vypařování pojiva (strukturních fází), jako v případě vytváření prototypů s menšími tloušťkami vrstev.

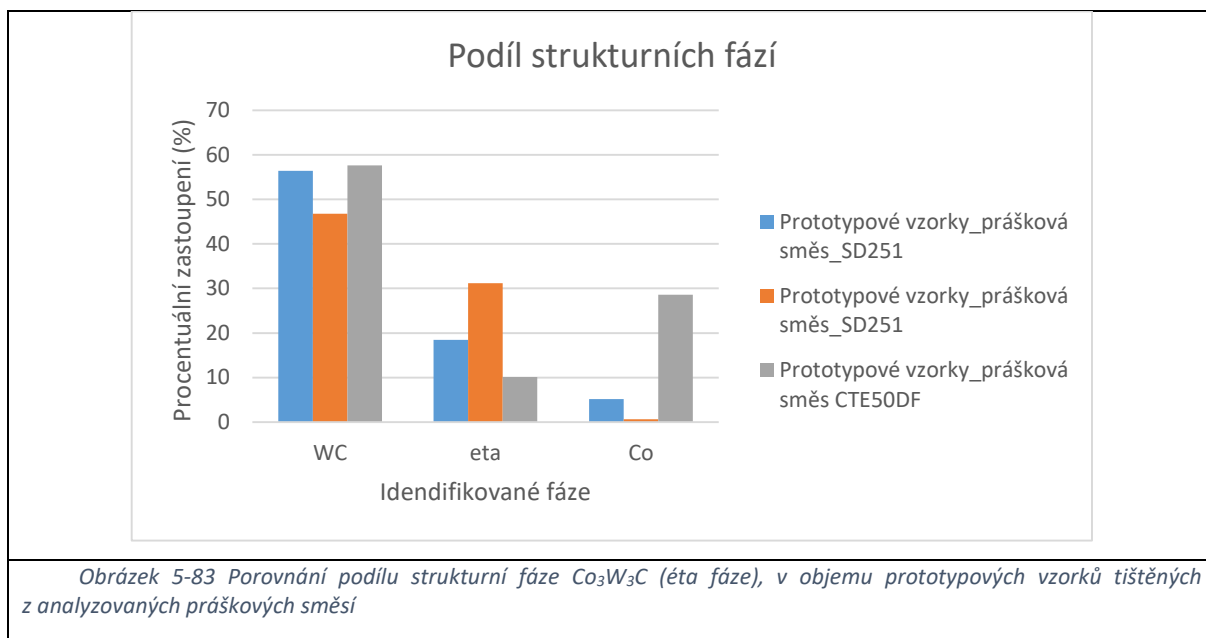


Druhým faktorem, který se významně podílel na vysoké poréznosti vzorků, byly strukturní změny ve složení prototypových vzorků. Mezi tyto změny patřil objemový růst a srůstání zrn karbidu wolframu. Průměrná velikost zrna se v průběhu zpracování práškových směsí změnila až o 200 %. Kromě růstu zrn karbidu wolframu docházelo při zpracování práškových směsí ke vzniku a objemovému růstu strukturní fáze éta $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, viz obr. 5-82.

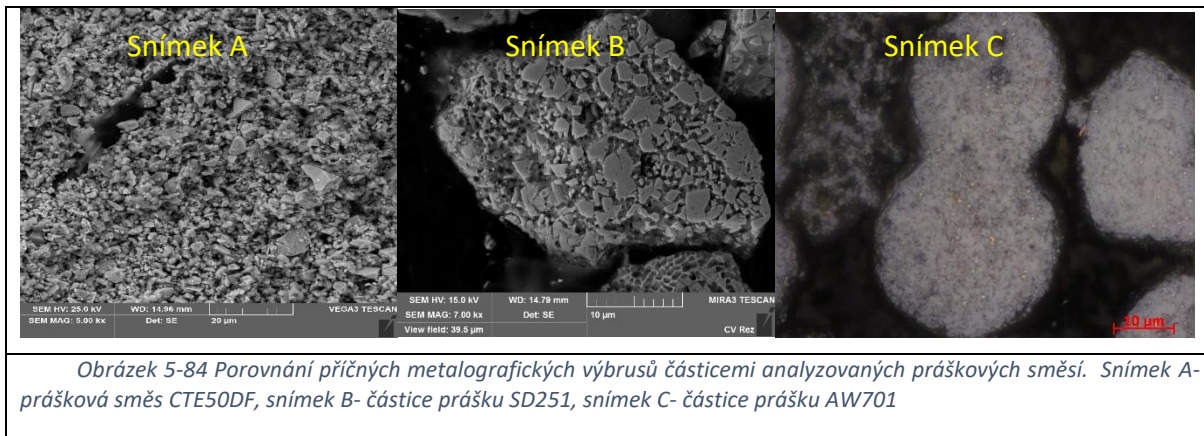
Objemové zastoupení a rozložení této fáze bylo závislé na parametrech zpracování práškové směsi. Kromě toho její objemové zastoupení bylo závislé na vlastnostech použité práškové směsi, tj. na vazbě mezi částicemi pojiva a karbidu wolframu a na tom, zdali částice těchto směsí tuto fázi již obsahovaly, či nikoliv.



Přibližné rozdíly v podílu strukturních fází u prototypových vzorků vytištěných z práškových směsí CTE50DF, SD251 a AW701 jsou shrnuty v grafu níže, viz obr. 5-83.



Z grafu výše, viz obr. 5-83 a ilustrativních snímků podílu strukturních fází, viz obr. 5-82 je patrné, že nejnižší podíl precipitované fáze éta byl zaznamenán u práškové směsi CTE50DF. Při zpracování této směsi byly podmínky pro vznik éta fáze nejhorší a to z několika důvodů. Jedním z důvodů bylo fázové složení částic prášku a počáteční kontakt mezi zrny částic prášku. Částice prášku byly v tomto případě tvořeny pouze kobaltem a karbidem wolframu. Částice karbidu wolframu byly v kontaktu s částicemi kobaltu v omezených oblastech jejich dotyku. To bylo dáno tím, že z práškové směsi, po jejím mísení, nebyl vytvořen granulát jako v případě práškové směsi SD251 a AW701, viz obr. 8-84.



V důsledku toho byla omezena v počáteční fázi jejího zpracování plocha, skrz kterou mohlo docházet k difúzi intersticiálních a substitučních prvků do v tom okamžiku roztavených oblastí. Díky tomuto omezení a rychlosti, s jakou probíhá následná solidifikace roztaveného lože, docházelo ke vzniku nové strukturní fáze primárně v blízkosti hranice zrn WC. V této oblasti probíhaly difúzní jevy nejintenzivněji. Podle toho, jaké byly použity parametry ke zpracování práškové směsi, docházelo k přesunu fáze éta do větších vzdáleností od hranice zrn WC. Bylo pozorováno, že k tomuto jevu docházelo při použití nižších skenovacích rychlostí laserového spotu.

Druhým důvodem, proč nedocházelo k tak výraznému vývoji éta fáze v případě prototypů z práškové směsi CTE50DF, byla větší volná délka kobaltu, tj. minimální vzdálenost mezi dvě sousedními zrny karbidu, kterou vyplňovalo pojivo kobalt. Tato vzdálenost byla větší z toho důvodu, že prášková směs CTE50DF obsahovala větší podíl pojiva (~34 Hm. %), oproti práškovým směsím SD251 a AW701, které byly tvořeny přibližně z 12 Hm. % pojivem. Protože je proces roztavení a solidifikace práškového lože velice rychlý, nedochází k transportu hmoty přes roztavené pojivo na příliš velkou vzdálenost. Z toho důvodu je při menší vzdálenosti mezi zrny karbidu difúzí zasažen větší objem materiálu a proto dochází v případě menšího objemu pojiva mezi zrny karbidu k intenzivnímu vývoji éta fáze.

Třetím důvodem vzniku a objemovému růstu fáze éta v objemu vytvořených prototypových vzorků, byla její přítomnost v objemu částic použitého prášku. Tímto příkladem byly prototypové vzorky vytvořené z práškové směsi SD251. U prototypových vzorků z práškové směsi AW701 byl objemový růst éta fáze pravděpodobně urychlen přítomností intermetalické fáze $W_{0,2}Co_{0,8}$.

Přítomnost éta fáze, její objemový růst a objemové změny během solidifikace roztaveného práškového lože. Způsobovaly zejména v případě prototypových vzorků vytištěných z práškové směsi SD251 příčnou delaminaci vrstev spékaného prášku a obecně zvyšování porozity prototypových vzorků.

Vysoká poréznost prototypových vzorků a strukturní změny, ke kterým při jejich zpracování docházelo, ovlivnily zásadním způsobem jejich mechanické vlastnosti.

Prototypové vzorky vytvořené z práškové směsi SD251 byly díky vysokému podílu éta fáze vysoce křehké. Protože k porušení vzorků docházelo už při jejich tlakovém namáhání vyvozeném silou lidské paže, bylo v jejich případě od tohoto testu odstoupeno. V případě prototypových vzorků z práškové směsi CTE50DF bylo dosaženo maximální hodnoty pevnosti v tlaku 1600 MPa.

V případě prototypových vzorků z práškové směsi AW701, bylo v rámci experimentální části této práce dosaženo maximální hodnoty pevnosti v tlaku 750 MPa. Vyšších hodnot nemohlo být dosaženo právě z důvodu vysoké poréznosti prototypových vzorků a z důvodu vývoje éta fáze, která výrazně ovlivnila zejména pevnost v tlaku vzorků vytvořených z práškové směsi AW701.

Z hlediska tvrdosti vzorků byla změřena nejnižší hodnota makro-tvrdosti u vzorků vyrobených z práškové směsi SD251 a to v průměru $422\text{HV}_{10} \pm 160\text{HV}_{10}$. V případě této práškové směsi byla tvrdost ovlivněna tím, že vzorky byly do značné míry porézní a soudržnost slinutých vrstev prášku byla nízká. U prototypových vzorků vytvořených z práškové směsi AW701 a CTE50DF, byla změřena podobná hodnota průměrné makro-tvrdosti HV10. V případě prototypů vytvořených z práškové směsi CTE50DF $729\text{HV}_{10} \pm 51\text{HV}_{10}$. V případě prototypů z práškové směsi AW701 $686\text{HV}_{10} \pm 29\text{HV}_{10}$. Měření dynamické únosnosti prototypových vzorků bylo dokončeno pouze u série vzorků z práškové směsi CTE50DF. U práškové směsi SD251 došlo k rozpadu vzorků po několika úderech indentoru, a proto byl experiment předčasně ukončen. Vzorky pro tento experiment nebyly z práškové směsi AW701 před dopsáním této práce vyrobeny a proto zde nejsou uvedeny.

5.5.2 Plánované experimenty

Mezi dále připravované experimenty, které budou navazovat na výzkum uvedený v této práci, patří:

- Výroba a analýza prototypových vzorků z práškové směsi AW701 za doposud netestovaných parametrů
- Z důvodu časté delaminace vzorků budou provedeny experimenty, jejichž cílem bude zvýšení adheze prototypových vzorků ke stavěcí desce aditivního zařízení například depozicí povrchu desky tenkou vrstvou
- Analýza vhodnosti tepelného zpracování/ slinování pro snížení podílu pórů ve struktuře prototypových vzorků
- Aplikace infiltrace pórů pro účely snížení poréznosti vyrobených prototypových vzorků
- EBSD analýza a analýza vzorků za pomoci TEM s cílem potvrdit vliv typu ochranné atmosféry na jakost prototypových vzorků
- Analýza zbytkových napětí a stanovení jejich vlivu na vlastnosti prototypových vzorků
- Analýza tribologických vlastností prototypových vzorků
- Ve spolupráci s průmyslovými partnery a vědecko-výzkumnými centry hledat alternativní způsoby zpracování WC-Co práškových směsí dalšími technologiemi aditivní výroby
- Ve spolupráci s průmyslovými partnery a vědecko-výzkumnými centry hledat nové způsoby výroby a zpracování práškových směsí WC-Co a hodnocení jejich vlastností a aplikovatelnosti v průmyslové praxi
- Výroba funkčních strojních součástí a hodnocení jejich aplikovatelnosti v průmyslové praxi

6 Závěr

Předložená disertační práce byla vypracována na téma „*Vlastnosti slinutých karbidů*“. Teoretická rešerše, této práce mapuje současný stav poznání v oblasti zpracování slinutých karbidů. Tato část mapuje technologie výroby prášků a práškových směsí WC-Co a přibližuje možné techniky jejich zpracování konvenčními technikami a technikami aditivní výroby. Základní myšlenkou experimentálního programu bylo určit, jakým způsobem ovlivňuje vstupní materiál, jeho vlastnosti a okrajové podmínky SLM procesu jeho zpracování, konečné vlastnosti výrobku. Předložená práce reaguje na výzkumné programy předních vědeckých pracovišť, které se myšlenkou zpracování prášků WC-Co touto aditivními technikami zabývají. Za přínos disertační práce lze považovat navázání spolupráce s vědecko-výzkumnými centry v ČR, zejména pak Vysokou školou technologickou v Liberci a průmyslovými společnostmi, mezi které patří například výrobce prášků wolframu a karbidu wolframu, společnost GTP Bruntál. Z provedeného experimentálního programu vyplynula řada dalších, potenciálně zajímavých námětů pro budoucí výzkum.

Vytyčené cíle disertační práce byly zcela naplněny a část výsledků byla prezentována na vědeckých konferencích s mezinárodní účastí.

Citovaná literatura

- [1] EDITOR-IN-CHIEF VINOD K. SARIN a Luis LLanes EDITED BY DANIELE MARI. (2014). *Comprehensive hard materials, Volume 1, Hardmetals*. Elsevier. ISBN 9780080965284.
- [2] HUMÁR, A. *Materiály pro řezné nástroje*. (2008) Praha. MM Publishing. ISBN 978-80-254-2250-2
- [3] VENUVINOD, Patri K. a Weiyin MA. *Rapid Prototyping [online]*. (2004). Boston, MA: Springer US. [cit. 2018-02-14]. ISBN 978-1-4419-5388-9.
- [4] UPADHYAYA, G. *Cemented tungsten carbides: production, properties, and testing*. (1998). Westwood, N. J.: Noyes Publications. ISBN 0815514174.
- [5] ELEKTRONICKÉ KATALOGY SPOLEČNOSTI CERATIZIT. dostupné z <http://www.ceratzit.com>. Převzato 27. 11. 2015
- [6] LASSNER, E., Wolf-Dieter, S. *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*. (1999). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. ISBN 0306450534
- [7] SUSANA, D. *Nano-Meter Size WC Whiskers Grown over a Compacted Pellet of Graphite/Tungsten Powder Mixture Heated with an Ultra-Fast Heating Rate by a Concentrated Solar Beam*. (2007). MATERIALS TRANSACTIONS. Online ISSN 1347-5320. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.919>
- [8] TORRES, C. dos S., SCHAEFFER, L. *Effect of high energy milling on the microstructure and properties of wc-ni composite*. (2010). [cited 2016-08-18], pp.293-298. Dostupné z: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S15164392010000300004&lng=en&nrm=iso>. ISSN 1516-1439. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392010000300004>.
- [9] METAL, PLASTIC, AND CERAMIC SEARCH INDEX. Online Materials Information Resource. Dostupné z <http://www.matweb.com/Search/MaterialGroupSearch.aspx?GroupID=294>
- [10] CHINATUNGSTEN MANUFACTURER AND SUPLIER OF, *Tungsten Carbide. Tungsten Alloy*. (1997). [cit. 14. 03. 2018]. Dostupné z: <http://www.chinatungsten.com/>
- [11] HOME | GLOBAL TUNGSTEN & POWDERS CORP. *301 Moved Permanently [online]*. [cit. 14. 03. 2018]. Dostupné z: <https://www.globaltungsten.com/en/index.html>
- [12] NEIKOV, O., NABOYCHENKO, S. *Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications*. (2008). New York. Elsevier. ISBN 9781856174220.
- [13] SKOTNICOVÁ, K. *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy*. (2013). Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [14] EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION. (2017). *Introduction to Additive Manufacturing Technology*. 2nd Edition Revised (Web Only) 2017. Available from: <https://www.epma.com/epma-free-publications/product/introduction-to-additive-manufacturing-brochure>
- [15] SAMES, W. J., LIST, F. A., PANNALA, S., DEHOFF, R. R., BABU, S. S. *The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing, International Materials Reviews*. (2016).
- [16] ZETKOVÁ, I. *Complexity of metal mechanical components production by 3D printing*. (2017). Západočeská univerzita v Plzni. <http://hdl.handle.net/11025/28412>
- [17] DAWES, J., Robert BOWERMAN, R., TREPLETON, R. *Introduction to the Additive Manufacturing Powder Metallurgy Supply Chain*. (2015).[cit.2018-03-21]. DOI:

- 10.1595/205651315X688686.Dostupné:
<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=2056-5135&volume=59&issue=3&page=243>
- [18] VIK, M. *Slinuté karbidy*.(2011). Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Brno. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Anton Humár, CSc.
- [19] POPOVICH, A., SUFIAROV, V. *Metal Powder Additive Manufacturing*. (2016). New Trends in 3D Printing. [cit. 2018-03-26]. DOI: 10.5772/63337. ISBN 978-953-51-2479-5. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/new-trends-in-3d-printing/metal-powder-additive-manufacturing>
- [20] KURZYNOWSKI, T., BEYER, E., MORRIS, T., CHLEBUS, E., KUŽNICKA, B., REINER, J. *Parameters in selective laser melting for processing metallic powders*. (2012). [cit. 2018-03-26].DOI:10.1117/12.907292.Dostupné z: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.907292>
- [21] WANG, X. C., LAOUI, T., BONSE, J., KRUTH, J. P., LAUWERS, B., FROYEN, L. *Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation*. (2002) The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. DOI: 10.1007/s001700200024. ISSN 0268-3768. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s001700200024>
- [22] UHLMANN, E., BERGMANN A., GRIDIN, W. *Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting*.(2015). DOI: 10.1016/j.procir.2015.08.060. ISSN 22128271. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212827115009142>
- [23] KRUTH, J. P., LEVY, G., KLOCKE, F., CHILDS, T., H., C. *Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing*. (2007). CIRP Annals. DOI: 10.1016/j.cirp.2007.10.004. ISSN 00078506. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0007850607001540>
- [24] KING, W. E., ANDERSON, A. T., FERENCZ, R. M., HODGE, N. E., KAMATH, C., KHAIRALLAH, S. A., RUBENCHIK, A. M. *Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges*. (2015). Applied Physics Reviews DOI: 10.1063/1.4937809. ISSN 1931-9401. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4937809>
- [25] KRUTH, J. P., MERCELIS, P., VAERENBERGH, J., V., FROYEN L., ROMBOUTS, M. *Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting*. (2005). Rapid Prototyping Journal. DOI:10.1108/13552540510573365.ISSN1355-2546.Dostupné z: <http://www.emeraldinsight.com/doi/10.1108/13552540510573365>
- [26] KUMAR, S. *Manufacturing of WC-Co moulds using SLS machine*. (2009). Journal of Materials Processing Technology. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.08.037. ISSN 09240136. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013608006705>
- [27] KHMYROV, R., S., SAFRONOV, V., A., GUSAROV, A., V. *Obtaining Crack-free WC-Co Alloys by Selective Laser Melting*. (2016). Physics Procedia. DOI: 10.1016/j.phpro.2016.08.091. ISSN 18753892. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875389216301985>
- [28] GU, D., SHEN, Y., DAI, P. YANG, M. *Microstructure and property of sub-micro WC-10 %Co particulate reinforced Cu matrix composites prepared by selective laser sintering*. (2006). [cit. 2018-04-17].DOI: 10.1016/S1003-6326(06)60061-7. ISSN 10036326. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632606600617>
- [29] GU, D., MEINERS, W. *Microstructure characteristics and formation mechanisms of in situ WC cemented carbide based hardmetals prepared by Selective Laser Melting*. (2010). Materials

- Science and Engineering. DOI: 10.1016/j.msea.2010.08.075. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150931000986X>
- [30] KUMAR, S., CZEKANSKI, A. *Optimization of parameters for SLS of WC-Co*. (2017) Rapid Prototyping Journal. DOI: 10.1108/RPJ-10-2016-0168. ISSN 1355-2546. Dostupné z: <http://www.emeraldinsight.com/doi/10.1108/RPJ-10-2016-0168>
- [31] DOMASHENKOV, A., BORBÉLY, A., SMUROV, I. *Structural modifications of WC/Co nanophased and conventional powders processed by selective laser melting*. (2016). Materials and Manufacturing Processes. DOI: 10.1080/10426914.2016.1176195. ISSN 1042-6914. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10426914.2016.1176195>
- [32] TRAN, H.-CH., LO, Y.-L. *Heat transfer simulations of selective laser melting process based on volumetric heat source with powder size consideration*. (2018). Journal of Materials Processing Technology. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2017.12.024. ISSN 09240136. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013617306155>
- [33] THUIS, L., VERHAEGHE, F., CRAEGHS, T., HUMBEECK, J. V., KRUTH, J. P. *A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V*. (2010). *Acta Materialia* [cit. 2018-04-18]. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.02.004. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964541000090X>
- [34] *Conformal Cooling advantages: Avoid coolant deposit*. YouTube [online]. [cit. 2018-04-18] Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=ziK58xQ92j8>
- [35] *Palladium Alloy Pinning Wires for Gas Turbine Blade Investment Casting*. Johnson Matthey Technology Review [online]. Copyright © Johnson Matthey 2018 [cit. 18.04.2018]. Dostupné z: <https://www.technology.matthey.com/article/39/3/117-126/>
- [36] GU, D. *Laser Additive Manufacturing (AM): Classification, Processing Philosophy, and Metallurgical Mechanisms*. (2015). [cit. 2018-04-19]. DOI: 10.1007/978-3-662-46089-4_2. ISBN 978-3-662-46088-7. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-46089-4_2
- [37] LEE, P. W. A KOLEKTIV. *ASM Handbook, Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. (1998). www.asminternational.org DOI: 10.1361/asmhba0001530
- [38] HATAMI, S., LYCKFELDT, O., TÖNNÄNG, L., FRANSSON, K. *Flow properties of tool steel powders for selective laser melting – influence of thermal and mechanical powder treatments*. (2017). [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1080/00325899.2017.1344451. ISSN 0032-5899. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00325899.2017.1344451>
- [39] KAREŠ, M. *Tenkové vrstvy na písní kroužky*. (2017). Západočeská univerzita v Plzni. <http://hdl.handle.net/11025/26929>
- [40] TAN, J., H., WONG, W., L., W., DALGARNO, K., W. *An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process*. (2017). Additive Manufacturing. DOI: 10.1016/j.addma.2017.10.011. ISSN 22148604. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221486041730129X>
- [41] *Dynamic Viscosity of common Liquids*. Engineering ToolBox [online]. Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/absolute-viscosity-liquids-d_1259.html
- [42] Wikipedie, otevřená encyklopedie. [online]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%AD_strana
- [43] *Density – The Physics Hypertextbook*. The Physics Hypertextbook [online]. Dostupné z: <https://physics.info/density/>

- [44] ISO 14887. *Sample preparation-Dispensing procedures for powders in liquids.*(2000). Switzerland: ISO copyright office Case postale 56 CH-1211 Geneva.
- [45] Selective Laser Melting Machine SLM®280 2.0 | SLM Solutions. SLM Solutions | [online]. Dostupné z: <https://slm-solutions.com/products/machines/selective-laser-melting-machine-slmr280-20>
- [46] KING, W., BARTH, H. D., CASTILLO, V. M., GALLEGOS, G. F., GIBBS, J. W., HAHN, D. E., Chandrika KAMATH, CH., RUBENCHIK, A. M. *Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing.* (2014) Journal of Materials Processing. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005. ISSN 09240136. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013614002283>
- [47] CHINAUD, M., DELAUNAY, T., TORDJEMAN, PH. *An experimental study of particle sedimentation using ultrasonic speckle velocimetry.* (2010). [cit. 2018-05-15]. DOI: 10.1088/0957-0233/21/5/055402. ISSN 0957-0233. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-0233/21/i=5/a=055402?key=crossref.20b4dd12658af79c18d31592eca974b5>
- [48] WEINGARTEN, CH., BUCHBINDER, D., PIRCH, N., MEINERS, W., WISSENBACH, K., POPRAWA, R. *Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of AlSi10Mg.* (2015). [cit. 2018-05-15]. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2015.02.013. ISSN 09240136. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013615000564>
- [49] GU, D., SHEN, Y. *Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder: Metallurgical mechanisms and control methods.* (2009). [cit. 2018-05-16]. DOI: 10.1016/j.matdes.2009.01.013. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306909000181>
- [50] TOLOCHKO, N. K., MOZZHAROV, S. E., YADROITSEV, I. A., LAOUI, T., FROYEN, L., TITOV, V. I., IGNATIEV, M. B. *Balling processes during selective laser treatment of powders.* (2004). [cit. 2018-05-16]. DOI: 10.1108/13552540410526953. Dostupné z: <http://www.emeraldinsight.com/doi/10.1108/13552540410526953>
- [51] ZHOU, X., LIU, X., ZHANG, D., SHEN, Z., LIU, W. *Balling phenomena in selective laser melted tungsten.* (2015).[cit. 2018-05-16]. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2015.02.032. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013615000825>
- [52] BRICÍN, D., Zbyněk ŠPIRIT, Z., KŘÍŽ, A. *Metallographic Analysis of the Suitability of a WC-Co Powder Blend for Selective Laser Melting Technology.* (2018). [cit. 2018-05-18]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.919.3. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.919.3>
- [53] SUFIIAROV, V. S., POPOVICH, A. A., BORISOV, E. V., POLOZOV, I. A., MASAYLO, D. V., ORLOV, A. V. *The Effect of Layer Thickness at Selective Laser Melting.*(2017). [cit. 2018-05-21].DOI:10.1016/j.proeng.2017.01.179. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705817301790>
- [54] OLAKANMI, E.O., COCHRANE, R. F., DALGARNO, K. W. *A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties.* (2015). [cit. 2018-05-21]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.03.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642515000389>
- [55] KHAIRALLAH, S. A., ANDERSON, A. T., RUBENCHIK, A., KING, W. E. *Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones.* (2016). *Acta Materialia*. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.02.014. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964541630088X>
- [56] WANG, L., JUE, J., XIA, M., GUO, L., YAN, B., GU, D. *Effect of the Thermodynamic Behavior of Selective Laser Melting on the Formation of In situ Oxide Dispersion-Strengthened Aluminum-*

Based Composites. (2016).[cit. 2018-05-28]. DOI: 10.3390/met6110286. Dostupné z:
<http://www.mdpi.com/2075-4701/6/11/286>

[57] GU, D. Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015 [cit. 2019-01-31]. ISBN 978-3-662-46088-7.

Příloha č. 1: Seznam publikační činnosti

Publikované články související s tématem disertační práce

[1] BRICÍN, D., PRŮCHA, V., KŘÍŽ, A. Abraded Surface Properties of Sintered Carbide Specimens Before and After Deposition of a Thin Layer Using PVD. 28th DAAAM International Symposium on Intelligent Manufacturing and Automation, 2017, roč. 1, ISSN: 1726-9679

[2] BRICÍN, D., PRŮCHA, V., KŘÍŽ, A. Texturing of WC-Co substrate surface to improve the resistance of deposited PVD film to wear and dynamic loads. Procedia Manufacturing, 2017, roč. 13, č. 2017, s. 702-709. ISSN: 2351-9789

[3] PRŮCHA, V., BRICÍN, D., KŘÍŽ, A. Odolnost proti kontaktnímu namáhání laserem ovlivněného povrchu slinutého karbidu TH 10. In MANUFACTURING TECHNOLOGY - PILSEN 2017. Pilsen: University of West Bohemia, 2017. s. 245-253. ISBN: 978-80-261-0636-4

[4] BRICÍN, D., PRŮCHA, V., KŘÍŽ, A. Abraded Surface Properties of Sintered Carbide Specimens Before and After Deposition of a Thin Layer Using PVD. In Proceedings of the 28th DAAAM International Symposium. Vienna: DAAAM International, 2017. s. 0937-0943. ISBN: 978-3-902734-11-2, ISSN: 1726-9679

[5] KŘÍŽ, A., BRICÍN, D., JANEČEK, J. Změny vybraných vlastností slinutých karbidů v důsledku teplotního zatížení. In Chemicko-tepelné zpracování kovových povrchů. 2015. s. 132-139. ISBN: 978-80-904462-8-1

[6] KŘÍŽ, A., BRICÍN, D. Properties and testing of cemented carbides. In Powder Metallurgy - Fundamentals and Case Studies. Zagreb : InTech Design team, 2017, s. 273-297. ISBN: 978-953-51-3054-3

[7] BRICÍN, D., ŠPIRIT, Z., KŘÍŽ, A. Metallographic Analysis of the Suitability of a WC-Co Powder Blend for Selective Laser Melting Technology. Materials Science Forum, 2018, roč. 919, č. 2018-04-10, s. 3-9. ISSN: 1662-9752

[8] KŘÍŽ, A., BRICÍN, D., PRŮCHA, V. The Potential for Heat Treating Cemented Carbides. DTZ conference. 2017

[9] PRŮCHA, V., BRICÍN, D., KŘÍŽ, A. Effect of Cryogenic Treatment on Properties of Cemented Carbides. ICKI conference 2018

Články v recenzním řízení, zatím bez publikace

[1] BRICÍN, D., KŘÍŽ, A. Comparison of metallography and mechanical properties of samples printed from WC-Co powder mix using SLM technology in protective atmospheres of argon and nitrogen. 2018

[2] BRICÍN, D., KŘÍŽ, A., Assessment of the applicability of WC-Co powder mixtures for the processing of SLM technologies. 2018

[3] BRICÍN, D., KŘÍŽ, A., Processing of WC-Co powder mixtures by SLM additive technology. 2018

Články nesouvisející s tématem disertační práce

[1] BRICÍN, D., KŘÍŽ, A., HÁLA, M. Problematika odlévání drobných dílů pro hudební průmysl. Slévárenství, 2016, roč. 64, č. 3-4, s. 90-92. ISSN: 0037-6825

Příloha č. 2: Seznam prototypových vzorků

Níže je uveden seznam vzorků, které byly v rámci práce analyzovány. Do seznamu vzorků nebyly zařazeny vzorky nedokončené, jejichž výroba byla ukončena v první spékané vrstvě. U práškové směsi SD251PH1 byl experiment předčasně ukončen. Z toho důvodu seznam analyzovaných vzorků obsahuje pouze vzorky tištěné při relativně vysokém výkonu laseru.

Série prototypových vzorků č. 1							
Označení vzorku	Materiál/Zb. Vlhkost	Počet vzorků	Parametry zpracování vzorku			Atmosféra	Poznámky
			P(W)	v(mm/s)	Ev(J/mm ³)	Argon/Dusík	
S1V1	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	120	10	1000	Dusík	Tisk přešen/ bobtnání vzorků
S1V2	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	120	100	100	Dusík	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V3	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	40	100	33	Dusík	Tisk dokončen/bez delaminace
S1V4	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	200	100	166	Dusík	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V5	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	280	100	233	Dusík	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V6	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	200	166	100	Dusík	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V7	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	280	233	100	Dusík	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V8	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	360	300	100	Dusík	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V9	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	200	166	100	Argon	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V10	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	280	233	100	Argon	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V11	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	360	300	100	Argon	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V12	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	120	100	100	Argon	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
S1V13	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	200	100	166	Argon	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků

Série prototypových vzorků č. 1							
Označení vzorku	Materiál/Zb. Vlhkost	Počet vzorků	Parametry zpracování vzorků			Atmosféra	Poznámky
			P(W)	v(mm/s)	Ev(J/mm ³)	Argon/Dusík	
S1V14	CTE50DF/< 5 Hm. %	4	280	100	233	Argon	Tisk dokončen/částečná delaminace vzorků
Série prototypových vzorků č. 2							
Označení vzorku	Materiál/Zb. Vlhkost	Počet vzorků	Parametry zpracování vzorku			Atmosféra	Poznámky
			P(W)	v(mm/s)	Ev(J/mm ³)	Argon/Dusík	
S2V1	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	1000	52	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost
S2V2	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	950	55	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost
S2V3	SD251PH1/< 2 Hm. %	21	250	900	58	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost/ infiltrace/tep. Zprac.
S2V4	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	850	61	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost delaminace
S2V5	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	800	65	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost delaminace
S2V6	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	750	69	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost delaminace
S2V7	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	700	74	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost delaminace
S2V8	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	650	80	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost delaminace
S2V9	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	600	87	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost delaminace
S2V10	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	550	95	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost delaminace
S2V11	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	500	104	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost delaminace
S2V12	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	450	116	Dusík	Tisk dokončen/ vysoká poréznost delaminace
S2V13	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	400	130	Dusík	Tisk přerušen/delaminace vzorků
S2V14	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	350	149	Dusík	Tisk přerušen/delaminace vzorků
S2V15	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	300	174	Dusík	Tisk přerušen/delaminace vzorků
S2V16	SD251PH1/< 2 Hm. %	1	250	250	208	Dusík	Tisk přerušen/delaminace vzorků

Série prototypových vzorků č. 3							
Označení vzorku	Materiál/Zb. Vlhkost	Počet vzorků	Parametry zpracování vzorku			Atmosféra	Poznámky
			P(W)	v(mm/s)	Ev(J/mm ³)	Argon/Dusík	
S3V1	AW701/< 2 Hm. %	2	40	151	55	Dusík	Tisk Přerušen
S3V2	AW701/< 2 Hm. %	2	40	144	58	Dusík	Tisk Přerušen
S3V3	AW701/< 2 Hm. %	2	40	137	61	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V4	AW701/< 2 Hm. %	2	40	130	64	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V5	AW701/< 2 Hm. %	2	40	123	68	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V6	AW701/< 2 Hm. %	2	40	116	72	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V7	AW701/< 2 Hm. %	2	40	109	76	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V8	AW701/< 2 Hm. %	2	40	102	82	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V9	AW701/< 2 Hm. %	2	40	151	55	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V10	AW701/< 2 Hm. %	2	40	144	58	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V11	AW701/< 2 Hm. %	2	40	137	61	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V12	AW701/< 2 Hm. %	2	40	130	64	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V13	AW701/< 2 Hm. %	2	40	123	68	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V14	AW701/< 2 Hm. %	2	40	116	72	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V15	AW701/< 2 Hm. %	2	40	109	76	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V16	AW701/< 2 Hm. %	2	40	102	82	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V17	AW701/< 2 Hm. %	2	80	305	55	Dusík	Tisk dokončen/ delaminace vzorků
S3V18	AW701/< 2 Hm. %	2	80	285	58	Dusík	Tisk dokončen/ delaminace vzorků
S3V19	AW701/< 2 Hm. %	2	80	275	61	Dusík	Tisk dokončen/ delaminace vzorků
S3V20	AW701/< 2 Hm. %	2	80	260	64	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace

Série prototypových vzorků č. 3							
Označení vzorku	Materiál/Zb. Vlhkost	Počet vzorků	Parametry zpracování vzorku			Atmosféra	Poznámky
			P(W)	v(mm/s)	Ev(J/mm ³)	Argon/Dusík	
S3V21	AW701/< 2 Hm. %	2	80	245	68	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V22	AW701/< 2 Hm. %	2	80	230	72	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V23	AW701/< 2 Hm. %	2	80	220	76	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V24	AW701/< 2 Hm. %	2	80	215	78	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V25	AW701/< 2 Hm. %	2	80	204	82	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V26	AW701/< 2 Hm. %	2	80	195	85	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V27	AW701/< 2 Hm. %	2	80	185	90	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V28	AW701/< 2 Hm. %	2	80	175	95	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V29	AW701/< 2 Hm. %	2	80	166	100	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V30	AW701/< 2 Hm. %	2	80	145	115	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V31	AW701/< 2 Hm. %	2	80	128	130	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace
S3V32	AW701/< 2 Hm. %	2	80	111	150	Dusík	Tisk dokončen/ bez delaminace